

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Fotocatalisadores modificados baseados em PHI para
oxidação do álcool alílico para ácido acrílico**

Danielly Tamires da Silva Costa*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira

*** Bolsista FAPESP**

São Carlos – SP

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

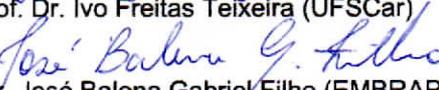
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Danielly Tamires da Silva Costa, realizada em 30/07/2024.

Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar)


Prof. Dr. José Balena Gabriel Filho (EMBRAPA)


Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Nada na vida deve ser temido,
somente compreendido. Agora é hora de
compreender mais para temer menos”.

Marie Skłodowska Curie.

AGRADECIMENTOS

Início esta seção de agradecimentos com um espaço especial para a pessoa que sempre estará ao meu lado, independentemente das circunstâncias: minha mãe. Luiza Maria, devo tudo o que tenho hoje aos seus incansáveis esforços e à sua coragem, que nunca hesitaram em enfrentar riscos para garantir o meu bem-estar. Esta conquista é tanto sua quanto minha. Cada passo que dou, cada meta que alcanço, é um reflexo do amor e do apoio incondicional que você sempre me deu. Dedico esta vitória a você, mãe.

Agradeço também aos meus irmãos, Dayanne Lises e Misael Jr, por serem meus maiores exemplos, tanto como pessoas quanto como profissionais. Obrigada por todas as conversas nos momentos em que pensei em desistir, e por me mostrarem, a cada instante, o quanto sou forte e merecedora de todas as minhas conquistas. Amo vocês imensamente e não poderia ter tido melhores irmãos nesta vida.

Meu profundo agradecimento ao meu orientador e professor Dr. Ivo Freitas, por ter me aceitado e guiado até aqui, proporcionando um vasto aprendizado e uma nova visão sobre pesquisa. Sou grata pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa Lablvo.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa Lablvo, agradeço por todo o aprendizado e as trocas de experiências ao longo desse período. A cada dia, me torno uma profissional melhor graças a vocês. Gostaria de agradecer a CAPES pelo apoio financeiro, assim como CNPq e Fapesp por financiarem o laboratório. Muito obrigada!

Aos meus amigos fiéis, que sempre estiveram comigo desde muito antes da minha vinda para São Carlos, quando eu ainda sonhava em ingressar na Universidade Federal de São Carlos para o mestrado. Entre eles, gostaria de mencionar Leonardo Queiroz, Patrick Luã, Jairo Trindade, Davi Abel, Teônia Pereira, José Batista, Marcos Vinícios, Francisco Diego, Ingrid Lohayne e Maria Imaculada. Vocês são essenciais para minha sanidade em qualquer caminho que eu siga. Cada meme enviado, cada ligação, cada mensagem de incentivo me trouxeram até aqui. Muito obrigada,

meus amores! Vocês são fundamentais na minha vida.

Aos amigos que a Universidade Federal do Piauí me proporcionou, como Aryel Santana, Luna Dandara, Ian Alves, João Pedro, Stefany Monteiro, João Pedro Luna, João Matheus, Wallace Costa e Ellen Pessoa, agradeço por todos os abraços e risadas que transformaram meus dias após cada encontro. O Bar do Marcos e os bares do Morada Nova foram cenários de momentos incríveis que guardo com muito carinho e alegria. Em muitos momentos, vocês me salvaram sem nem imaginar o que se passava na minha mente. Obrigada por tudo!

Aos meus webamigos, Miguel Justino e Crislaurio Gonçalves, que apesar de termos nos encontrado durante a pandemia, foram um verdadeiro presente que a internet me deu. Todas as nossas madrugadas jogando, todas as nossas risadas, dancinhas, conselhos e conversas sobre a vida, serão momentos que sempre irei guardar comigo. A distância sempre será um mero detalhe perto do sentimento que construí por vocês e só tenho a agradecer por toda a torcida durante os desafios que compartilhei com vocês. Muito obrigada!

Em especial, gostaria de citar dois nomes que foram peças fundamentais na realização deste sonho: Beatriz Rodrigues e Rássius Lima. Beatriz, você me apresentou ao grupo de pesquisa do qual fiz parte e me inseriu no mundo atleticano, fazendo-me admirar a melhor do meu Brasil. Rássius, além de me ensinar a utilizar o Web of Science, você me forneceu os melhores materiais que eu jamais imaginei ter acesso. Agradeço por todos os momentos de partilha que tivemos e espero sempre tê-los comigo. Máxima gratidão a vocês.

Por fim, agradeço a mim mesma. Apesar de todas as adversidades ao longo desta trajetória, nunca desisti do sonho que agora se torna realidade. Houve momentos de muita ansiedade e lágrimas, mas consegui mostrar que é possível, graças ao apoio de profissionais e das pessoas queridas ao meu lado. Vamos em frente!

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DRX	Difração de Raios-X
FT-IR ATR	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
GC-FID	Cromatografia a Gás com Detector de Ionização por Chama
GC-MS	Cromatografia a Gás com Detector de Espectroscopia de Massas
HR-TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
PCN	Nitreto de Carbono Polimérico
PHI	Poli(heptazina imida)
PTI	Poli(triazina imida)
SACs	Single-atom Catalysts

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Emissões de gases de efeito estufa provenientes do plástico por fase do ciclo de vida, 2015 a 2019	02
Figura 2: Processo de produção dos bioplásticos envolve a utilização de matérias-primas de origem biológica	03
Figura 3: Exemplos de fontes de biomassa lignocelulósica. a) Resíduos de pinheiro; b) Palhinhas de arroz; c) Palha de milho; d) Bagaço de cana-de-açúcar; e) Montanha de resíduos de bagaço de cana em uma indústria de etanol/açúcar.....	05
Figura 4: Representação esquemática da biomassa lignocelulósica; a) Estrutura da celulose; b) Os blocos de construção de lignina, p-cumaril, coniferil e álcool sinapílico; c) Estrutura hemicelulose.....	06
Figura 5: Potenciais produtos químicos produzidos a partir de FDCA.....	08
Figura 6: Fracionamento de biomassa lignocelulósica e vias de reação para produção de moléculas de plataforma a partir de hemicelulose e celulose....	10
Figura 7: Esquema sobre o processo de transesterificação para a obtenção do biodiesel.....	12
Figura 8: Conversão em várias etapas do glicerol em ácido acrílico.....	13
Figura 9: Ácido acrílico como blocos de construção para várias aplicações...	14
Figura 10: Unidades básicas de triazina (a) e tris-s-triazina, ou heptazina, (b) do g-C ₃ N ₄	17
Figura 11: Etapas da polimerização com vários precursores para a formação do nitreto de carbono sob aquecimento.....	18
Figura 12: Síntese ionotermal empregada para obtenção de estruturas PHI de nitretos de carbono. O precursor, melamina, e o sal utilizado NaCl estão na proporção 1:10. Após o tratamento térmico na mufla, íons Na ⁺ (em lilás) aparecem na estrutura do nitreto como <i>single-atoms</i>	18
Figura 13: Esquematisação das estruturas e microscopia de transmissão (TEM) de LMO, GCN, PTI e PHI. LMO: <i>linear melem oligomers</i> ; GCN:	

<i>graphitic carbon nitride</i> ; PTI: poli(triazina imida); PHI: poli(heptazina imida). Os átomos presentes no centro do PTI e PHI são os cátions presentes nos cloretos utilizados na síntese.....	19
Figura 14: (a) Síntese do Na-PHI. (b) Troca de cátions para obter o H-PHI.	23
Figura 15: Catalisadores sintetizados. Em (1), o Na-PHI utilizado para a troca catiônica com os subsequentes: (2), H-PHI 2M; (3), H-PHI 4M; (4) H-PHI 6M; (5) H-PHI 8M; (6) H-PHI 12M.....	24
Figura 16: Imagens do sistema reacional utilizado para as reações de foto-oxidação do álcool alílico. Imagem do exterior do sistema (esquerda) e do interior (direita).....	25
Figura 17: Difratogramas para o Na-PHI e H-PHI com diferentes concentrações de HCl.....	27
Figura 18: Imagem HR-TEM do (a) Na-PHI e (b) do H-PHI 2M.....	28
Figura 19: FT-IR do Na-PHI e H-PHIs.....	29
Figura 20: Espectro de UV-Vis do Na-PHI e H-PHI com diferentes concentrações do HCl.....	30
Figura 21: Bandgap para o (a) Na-PHI e (b) H-PHI 12M.....	31
Figura 22: Resultados de conversão catalítica empregando diferentes cátions em poli(heptazina imida).....	32
Figura 23: Resultados de conversão fotocatalítica empregando catalisadores de poli(heptazina imida) modificados com diferentes concentrações de HCl.....	33
Figura 24: Variação na quantidade utilizada para o H-PHI 2M.....	36
Figura 25: Variação na quantidade de agente oxidante utilizando o H-PHI 2M como catalisador.....	37
Figura 26: Cinética realizada para acompanhar a produção fotocatalítica de ácido acrílico.....	39
Figura 27: Soluções padrão contendo oxalato de titânio para a quantificação do peróxido de hidrogênio através do método colorimétrico.....	39

Figura 28: Quantificação de peróxido de hidrogênio para analisar a formação de intermediários radicalares na reação de oxidação álcool alílico para o ácido acrílico.....40

RESUMO

FOTOCATALISADORES MODIFICADOS BASEADOS EM PHI PARA APLICAÇÕES EM CONVERSÃO DE BIOMASSA. A produção de plásticos na indústria petroquímica contribui consideravelmente para as emissões de gases de efeito estufa (GEE), sendo responsável por 17% das emissões industriais globais. Em contraste, a biomassa, quando utilizada de forma sustentável, é neutra em carbono, pois o carbono liberado durante sua queima é utilizado pelas plantas no processo de fotossíntese. Os nitretos de carbono são conhecidos como fotocatalisadores capazes de promover a oxidação de álcoois, incluindo a conversão de álcoois aromáticos em ácidos carboxílicos sob condições controladas. No entanto, a fotooxidação de álcool alílico em ácido acrílico utilizando nitretos de carbono como catalisadores nunca foi relatada na literatura. Neste estudo, investigamos a oxidação do álcool alílico para produzir ácido acrílico utilizando H-PHI, um nitreto de carbono cristalino com potencial aplicação em reações oxidativas. O álcool alílico pode ser facilmente obtido a partir do glicerol, o qual é um subproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais; ou seja, um derivado da biomassa. Dessa forma, a conversão de álcool alílico em ácido acrílico pode viabilizar uma rota sustentável de produção do ácido acrílico, um importante monômero empregado na produção de diversos produtos na indústria química. A síntese do fotocatalisador, baseado em nitretos de carbono cristalinos do tipo (poli (heptazina imida) sódica (Na-PHI) seguiu procedimentos bem relatados na literatura. Uma série de catalisadores com diferentes graus de protonação (H-PHI) foram sintetizados via a protonação controlada do Na-PHI. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia UV-visível. Esses catalisadores foram testados em reações de fotooxidação de álcool alílico em ácido acrílico. Foram exploradas diferentes variações no meio reacional, incluindo solvente, quantidade de catalisador e a pressão de oxigênio como agente oxidante. Esses catalisadores não apenas alcançaram alta eficiência na conversão, mas também mantiveram excelente seletividade para o produto desejado. Os catalisadores H-PHI se mostraram mais eficientes do que catalisadores

baseados em PHI dopados com metais. Portanto, os resultados obtidos demonstram que nitretos de carbono protonados (H-PHI) são uma alternativa altamente eficiente e sustentável aos catalisadores tradicionais, como $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{WO}_8/\text{SBA-15}$. Além disso, eles são eficientes a temperatura ambiente e baixas pressões. Nossos resultados indicam até 100% de seletividade para o ácido acrílico e 70% de conversão utilizando água como solvente à temperatura ambiente.

Palavras-Chave: Plástico, Biomassa, Óleo vegetal, Nitretos de Carbono, Poli(heptazina imida), Álcool alílico, Ácido acrílico.

ABSTRACT

MODIFIED PHI-BASED PHOTOCATALYZERS FOR BIOMASS CONVERSION APPLICATIONS. The production of plastics in the petrochemical industry significantly contributes to greenhouse gas (GHG) emissions, being responsible for 17% of global industrial emissions. In contrast, biomass, when used sustainably, is carbon-neutral because the carbon released during its combustion is used by plants in the photosynthesis process. Carbon nitrides are known as photocatalysts capable of promoting the oxidation of alcohols, including the conversion of aromatic alcohols to carboxylic acids under controlled conditions. However, the photooxidation of allyl alcohol to acrylic acid using carbon nitrides as catalysts has never been reported in the literature. In this study, we investigate the oxidation of allyl alcohol to produce acrylic acid using H-PHI, a crystalline carbon nitride with potential applications in oxidative reactions. The synthesis of the photocatalyst, based on crystalline carbon nitrides of the type (poly (heptazine imide) sodium (Na-PHI) followed procedures well reported in the literature. A series of catalysts with different degrees of protonation (H-PHI) were synthesized *via* controlled protonation of Na-PHI. The obtained catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and UV-spectroscopy. These catalysts were tested in photooxidation reactions of allyl alcohol to acrylic acid. Different variations in the reaction medium were explored, including solvent, amount of catalyst, and oxygen pressure as the oxidizing agent. These catalysts not only achieved high efficiency in conversion but also maintained excellent selectivity for the desired product. H-PHI catalysts proved to be more efficient than metal-doped PHI-based catalysts. Therefore, the results obtained demonstrate that protonated carbon nitrides (H-PHI) are a highly efficient and sustainable alternative to traditional catalysts, such as $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{WO}_8/\text{SBA-15}$. Additionally, they are efficient at room temperature and low pressures. Our results indicate up to 100% selectivity for acrylic acid and 70% conversion using water as a solvent at room temperature.

Keywords: Plastic, Biomass, Vegetable oil, Carbon Nitrides, Poly(heptazine imide), Allyl alcohol, Acrylic acid.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	A Química Verde e a Substituição do plástico: O Papel da Biomassa	1
1.2	Biomassa	2
1.2.1	Biomassa Lignocelulósica	3
1.3	Biomassa: Fonte Promissora para produtos químicos sustentáveis	7
1.4	Moléculas Plataformas	9
1.5	Biomassa: Derivados do glicerol	11
1.6	Nitreto de Carbono	16
2.	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo Geral	21
2.2	Objetivos Específicos	21
3	PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1	Síntese do Catalisador	22
3.2	Caracterização dos Catalisadores	24
3.3	Testes Fotocatalíticos	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Caracterização	27
4.2	Testes Fotocatalíticos	31
5	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

1.1 A Química Verde e a Substituição do plástico: O Papel da Biomassa

O avanço no desenvolvimento de polímeros a partir de fontes renováveis visa substituir gradualmente os derivados do petróleo, impulsionado pela busca por alternativas mais ecológicas. As emissões expressivas de gases de efeito estufa (GEE) na indústria petroquímica, responsável por 17% das emissões industriais globais, estão diretamente ligadas à produção de plásticos. Projeções indicam que a crescente demanda por plásticos pode resultar em emissões incompatíveis com as metas climáticas até 2050 [1-3].

Zheng & Suh projetaram um aumento para 6,5 Gt de CO₂ nas emissões globais de GEE dos plásticos até 2050, destacando a necessidade de reduzir as emissões na produção de plásticos nos EUA. Embalagens ecologicamente corretas devem minimizar o consumo de matérias-primas e energia, reduzir a poluição e gerar o mínimo de resíduos, atendendo às regulamentações por meio de sinais ecológicos padronizados [4, 5]. Como mostrado na **figura 1**, apenas uma pequena parte das emissões tem potencial de serem evitadas pela reciclagem desses materiais. Uma vez que a maior parte das emissões estão associadas a etapa de produção dos plásticos. Dessa forma existe uma crescente necessidade em se desenvolver polímeros a partir de fontes renováveis, através de rotas mais sustentáveis, com o objetivo de substituir gradualmente os derivados do petróleo como matéria prima nesse importante setor industrial.

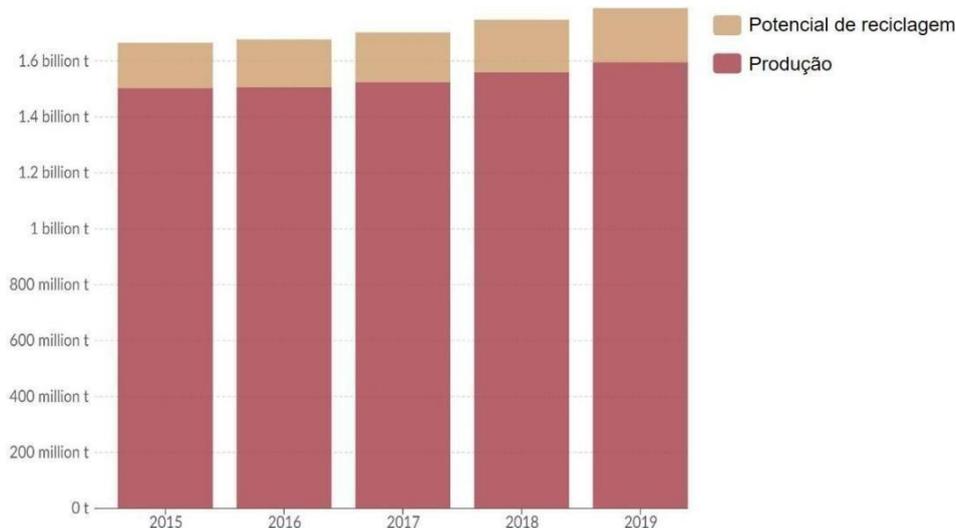


Figura 1: Emissões de gases de efeito estufa provenientes do plástico por fase do ciclo de vida, 2015 a 2019. Fonte: OECD (2022).

A biomassa, composta por materiais orgânicos como resíduos agrícolas e florestais, é uma fonte renovável. Em contrapartida, uma refinaria de petróleo processa petróleo bruto para produzir uma gama de produtos finais. As biorefinarias, similares às refinarias de petróleo, utilizam biomassa como matéria-prima, promovendo o uso eficiente de recursos renováveis e reduzindo a dependência de combustíveis fósseis, minimizando os impactos ambientais. A biomassa, quando utilizada de forma sustentável, é neutra em carbono, uma vez que o carbono liberado durante sua queima é absorvido pelas plantas durante seu crescimento [8-10].

1.2 Biomassa

Biomassa refere-se ao material biológico proveniente de organismos vivos ou recentemente falecidos, predominantemente associado a fontes vegetais, podendo também incluir materiais de origem animal. Essa matéria orgânica, rica em carbono, é composta por diversas moléculas que contêm hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e pequenas quantidades de outros elementos, como álcalis, terras alcalinas e metais pesados [6, 7].

Historicamente, a biomassa desempenhou um papel crucial como a primeira fonte de energia utilizada pela humanidade, principalmente por meio da queima de madeira. A distinção fundamental entre biomassa e combustíveis fósseis reside no ciclo do carbono. Enquanto a biomassa retira

carbono da atmosfera durante seu crescimento e o devolve quando queimada, os combustíveis fósseis liberam carbono previamente armazenado na terra, contribuindo para o aumento dos níveis de CO₂ atmosférico [7, 8].

1.2.1 Biomassa Lignocelulósica

Quando a biomassa é proveniente de fontes vegetais, é denominada biomassa lignocelulósica. Esse tipo de biomassa, abundantemente disponível na Terra, destaca-se na produção de biocombustíveis, sendo obtido principalmente de resíduos agrícolas. Se gerenciada de forma sustentável, a biomassa lignocelulósica pode ser colhida como parte de uma cultura em constante renovação, mantendo um ciclo de carbono fechado e minimizando o impacto ambiental [6, 7, 9](**Figura 2**).

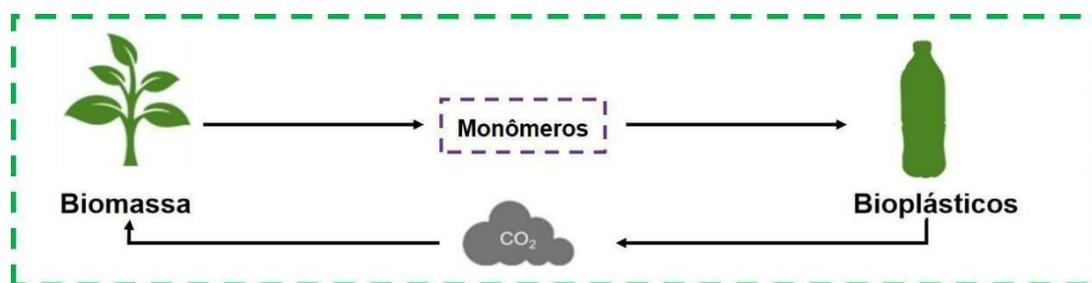


Figura 2: Processo de produção dos bioplásticos envolve a utilização de matérias-primas de origem biológica.

Diversas fontes de biomassa lignocelulósica, que variam desde madeira de grande porte até resíduos, subprodutos e materiais de baixo valor, oferecem vastos recursos para a conversão em produtos químicos e biocombustíveis. Algumas fontes, como madeira de alta qualidade, possuem alto valor de mercado e são menos propensas a serem usadas para fins energéticos. No entanto, abundantes recursos de resíduos estão disponíveis a um custo relativamente baixo, e até mesmo custo negativo, onde o descarte atualmente requer pagamento.

A biomassa lignocelulósica destaca-se como uma matéria-prima promissora para a produção sustentável de combustíveis, produtos químicos e materiais devido à sua disponibilidade não sazonal e vantagens socioeconômicas. Além disso, os estoques lignocelulósicos são não comestíveis, não competindo com culturas alimentares e terras aráveis, sendo considerados estoques de próxima geração [6, 9].

Aqui nós buscamos revisar a química dos componentes da biomassa e explorar suas novas aplicações industriais, não apenas em biocombustíveis e produtos químicos, mas também na produção de monômeros para síntese de plásticos e produtos especializados multifuncionais, destacando-se como relevantes na indústria contemporânea e contribuindo para a transição para fontes mais sustentáveis e renováveis.

Os resíduos provenientes da indústria de produtos florestais podem ser categorizados em duas classes distintas: (1) resíduos de desmatamento, originados durante operações desse tipo, como serragem, e (2) subprodutos industriais, gerados pelas indústrias florestais no processamento de madeira, compensado, aglomerado, entre outros. Geralmente, menos de 66% do volume total é removido para processamento adicional, enquanto o restante é deixado no local, queimado ou utilizado como lenha, como lenha dividida ou cavacos de madeira. Após o processamento, apenas 28% da árvore é transformado em madeira serrada, restando outros resíduos [10, 11].

Outra fonte significativa de biomassa lignocelulósica são os resíduos agrícolas provenientes das colheitas. Esses resíduos, considerados recursos renováveis e abundantes, podem ser divididos em dois grupos principais: resíduos de campo e resíduos de processamento. Os resíduos de campo incluem materiais deixados após a colheita, como palha, talos, folhas e vagens, enquanto os resíduos de processamento, como cascas, sementes, bagaço e raízes, são deixados após o processamento da cultura em um recurso utilizável. A colheita de cereais, vegetais e frutas gera volumes consideráveis de resíduos de culturas [12].

Palha de trigo, palha de arroz, restos de milho e bagaço de cana-de-açúcar se destacam como os principais resíduos agrícolas em termos de quantidade de biomassa disponível (**Figura 3**). Em 2002, Kim et al. estimaram que havia 73,9 bilhões de toneladas de culturas secas desperdiçadas globalmente. A cana-de-açúcar, cultivada em países tropicais, destaca-se como uma das principais culturas agrícolas, com o bagaço sendo um resíduo obtido após o esmagamento para a produção de açúcar e etanol. Essa característica confere uma vantagem, pois o bagaço já é coletado na refinaria de etanol, eliminando a necessidade de coleta e transporte

adicionais e dispendiosos [13].

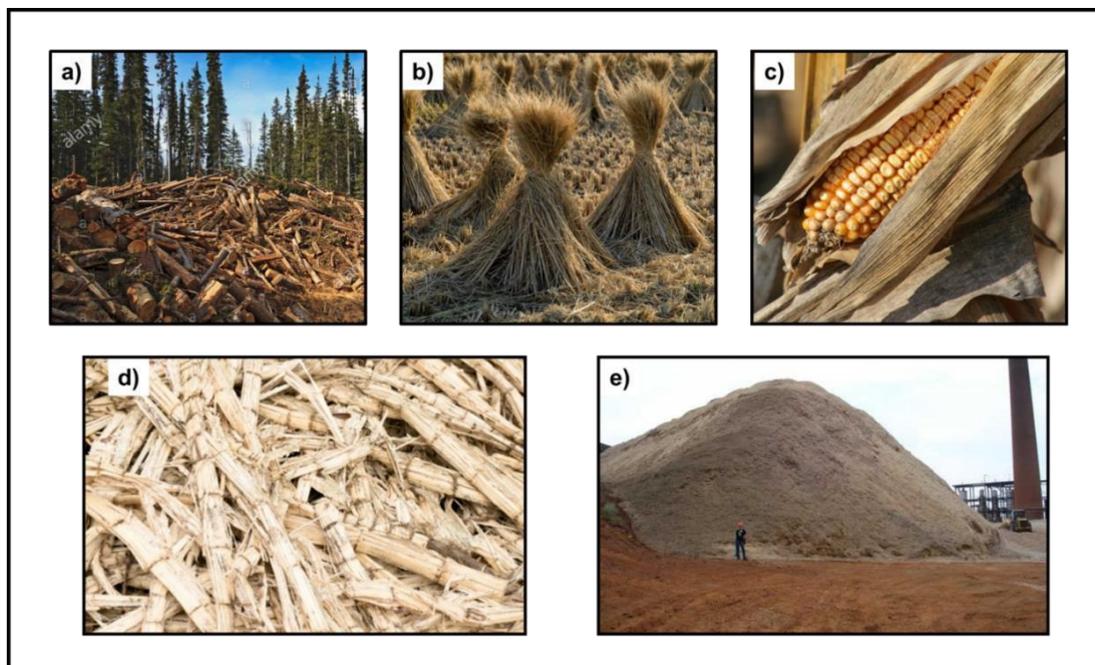


Figura 3: Exemplos de fontes de biomassa lignocelulósica. a) Resíduos de pinheiro; b) Palhinhas de arroz; c) Palha de milho; d) Bagaço de cana-de-açúcar; e) Montanha de resíduos de bagaço de cana em uma indústria de etanol/açúcar (Adaptado).

A biomassa lignocelulósica, composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, é uma fonte de carbono renovável amplamente disponível a baixo custo. A proporção e estrutura desses três polímeros variam de acordo com a origem da biomassa, como tipos de plantas, partes da planta e condições de cultivo, influenciando significativamente as estratégias de pré-tratamento e conversão em biocombustíveis e produtos químicos. No entanto, a complexa estrutura da lignina apresenta um desafio para seu aproveitamento, pois exige condições severas, como altas temperaturas em torno de 600°C (**Figura 4**) [14].

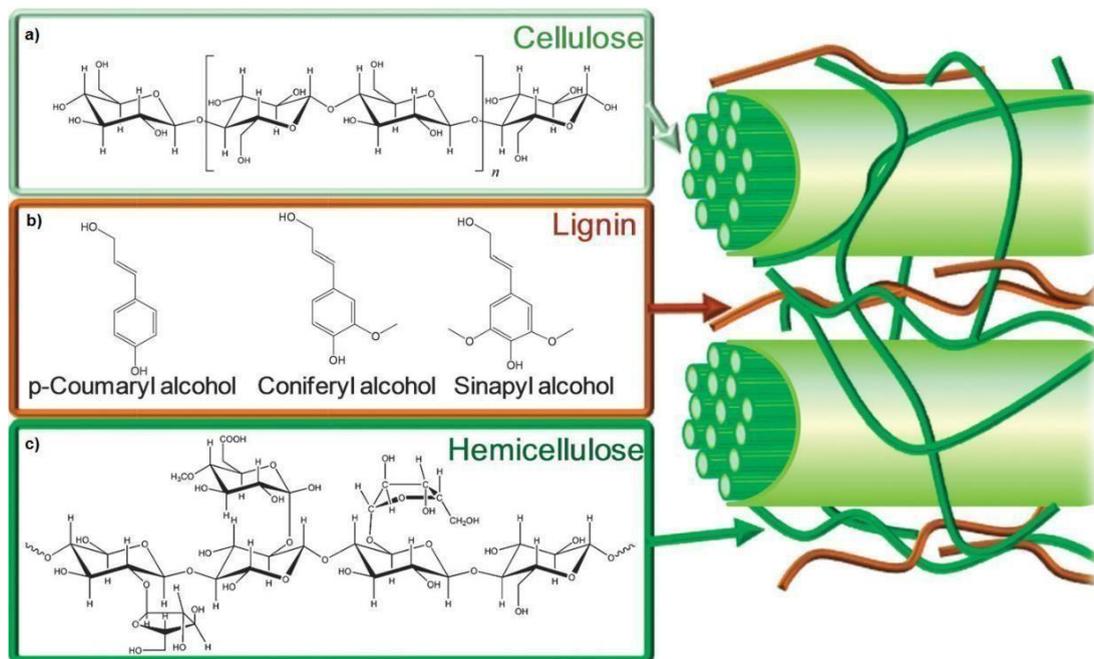


Figura 4: Representação esquemática da biomassa lignocelulósica; a) Estrutura da celulose; b) Os blocos de construção de lignina, p-cumaril, coniferyl e álcool sinapílico; c) Estrutura hemicelulose (Adaptado).

Celulose: A celulose, um homopolímero de glicose, é a principal componente estrutural das paredes celulares vegetais, conferindo rigidez e resistência. Sua estrutura linear é altamente cristalina devido às fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias de glicose, tornando-a relativamente resistente à degradação. Com uma produção anual de cerca de 75 bilhões de toneladas, a celulose é a fonte orgânica renovável mais abundante na Terra. Sua hidrólise eficiente é essencial para liberar glicose, que pode ser fermentada em bioetanol ou outros produtos químicos.

Hemicelulose: A hemicelulose é um heteropolímero composto por diferentes açúcares, como xilose, manose, galactose e arabinose. Ao contrário da celulose, a hemicelulose possui uma estrutura amorfa e ramificada, com um menor grau de polimerização. Essa característica a torna mais facilmente degradável em condições ácidas ou em água quente, facilitando a conversão de hemicelulose em açúcares fermentáveis. A composição da hemicelulose varia entre diferentes tipos de biomassa, o que influencia a escolha de métodos de pré-tratamento.

Lignina: A lignina é um polímero complexo formado por unidades de fenilpropano conectadas por ligações éster e outras ligações covalentes. Ela atua como uma matriz que envolve a celulose e a hemicelulose,

proporcionando rigidez e resistência à degradação biológica e química. A presença de lignina dificulta a acessibilidade das enzimas à celulose e hemicelulose, tornando a remoção da lignina um passo crucial nos processos de pré-tratamento para a produção de açúcares fermentáveis. Métodos comuns de remoção de lignina incluem tratamentos químicos como a delignificação com álcalis ou organossolve.

Devido à complexidade e variabilidade da biomassa lignocelulósica, a escolha do método de pré-tratamento é fundamental para a eficiência do processo de conversão. Os métodos de pré-tratamento incluem processos físicos (como moagem), químicos (como uso de ácidos, bases, solventes orgânicos) e biológicos (uso de microrganismos). O objetivo do pré-tratamento é desestruturar a matriz lignocelulósica, aumentar a acessibilidade da celulose e hemicelulose e facilitar sua posterior hidrólise e fermentação.

A utilização da biomassa lignocelulósica para a produção de biocombustíveis e produtos químicos contribui para a sustentabilidade ambiental, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e as emissões de gases de efeito estufa. Além do bioetanol, a biomassa pode ser convertida em uma variedade de produtos de valor agregado, incluindo biogás, bioplásticos, produtos químicos finos e materiais avançados.

Compreender a estrutura e a composição da biomassa lignocelulósica, bem como desenvolver e otimizar tecnologias de pré-tratamento e conversão, são passos essenciais para o avanço da bioeconomia e para o desenvolvimento de uma indústria de biocombustíveis e bioprodutos sustentável e eficiente.

1.3 Biomassa: Fonte Promissora para produtos químicos sustentáveis

A conversão da biomassa lignocelulósica em produtos químicos e combustíveis sustentáveis é vital para reduzir a dependência de combustíveis fósseis. Nos EUA, onde as fontes renováveis representavam apenas 8% do consumo de energia em 2009, os combustíveis fósseis dominavam a matriz energética (83%). Prevê-se um aumento significativo no consumo de

biocombustíveis até 2035, impulsionado pelo Padrão Federal de Biocombustíveis Renováveis [14].

Embora a produção de etanol derivado de amido e biodiesel tenha atendido à demanda por biocombustíveis, a biomassa lignocelulósica emerge como alternativa promissora, podendo também substituir produtos químicos derivados do petróleo. A integração da produção de produtos químicos e combustíveis em uma biorrefinaria de biomassa visa reduzir custos, superando desafios para adoção mais ampla dessa fonte [30].

A busca por alternativas sustentáveis aos plásticos convencionais tem gerado interesse crescente nos bioplásticos. Entre as substâncias produzidas a partir da biomassa lignocelulósica, o ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) destaca-se como monômero plástico promissor para indústrias de poliéster, poliuretano e poliamida (**Figura 5**). O FDCA, obtido da celulose derivada de biomassa, contribui para a produção do polietileno furanoato (PEF), alternativa ao polietileno tereftalato (PET)

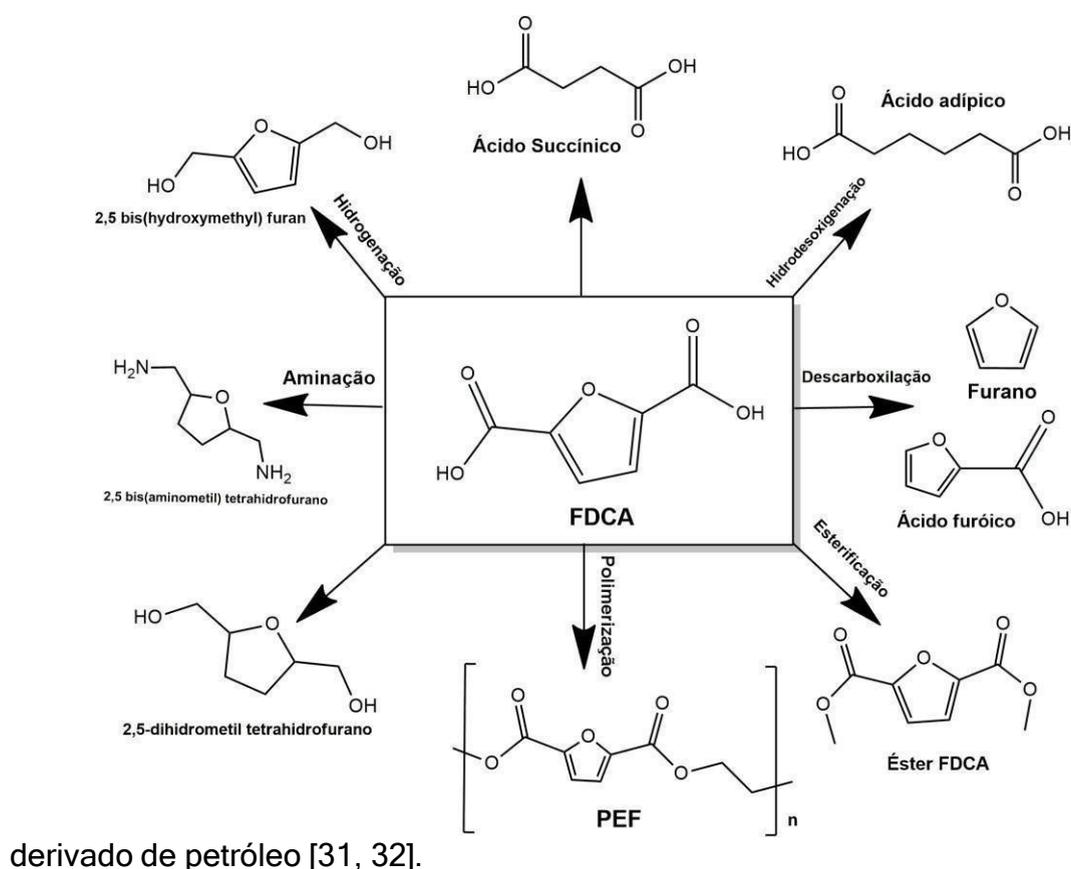


Figura 5: Potenciais produtos químicos produzidos a partir de FDCA.

Apesar das desvantagens econômicas das biorrefinarias em relação às refinarias de petróleo, a integração dessas com processos de produção de produtos químicos de alto valor busca aprimorar a viabilidade econômica. Os bioplásticos, ecologicamente amigáveis, surgem como alternativas para diversas aplicações, reduzindo impactos ambientais adversos. Plásticos convencionais apresentam riscos à saúde, enquanto bioplásticos, bio-baseados e biodegradáveis, oferecem opções desde polímeros por microrganismos até plásticos à base de biomassa[33, 34].

Plásticos incorporáveis, como bio-propileno (bio-PP), bio-politereftalato de etileno (bio-PET) e bio-polietileno (bio-PE), exploram infraestrutura semelhante à dos plásticos petroquímicos, mas com matéria-prima baseada em biomassa vegetal, apesar de custos mais altos. Essa abordagem sustentável busca manter eficiência na indústria e enfrentar desafios ambientais [35].

Além disso, o uso de combustíveis, produtos químicos e materiais, derivados de biomassa renovável, especialmente resíduos lignocelulósicos, poderia reduzir a dependência de recursos petroquímicos e ajudar a mitigar as mudanças climáticas, abordando questões relacionadas ao meio ambiente limpo, segurança energética e desenvolvimento rural. Projetos indicam que a pesquisa e o desenvolvimento em recursos de biomassa poderiam resultar em mais de 30% de substituição dos combustíveis fósseis em um futuro próximo, para biocombustíveis, produtos bioquímicos e biomateriais [36].

1.4 Moléculas Plataformas

A biomassa, uma vasta fonte de material vegetal, enfrenta desafios na sua exploração eficiente. Pesquisas buscam converter essas matérias-primas em produtos valiosos, concentrando-se em moléculas intermediárias em etapas múltiplas.

Inspirando-se no êxito da indústria petrolífera, a visão de uma indústria baseada em biomassa visa uma abordagem integrada, conhecida como biorrefinaria. Essa abordagem busca transformar diversas fontes biológicas em bioplásticos e outros produtos químicos valiosos [37, 38]. Nesse cenário, moléculas como furfural e 5-(hidroximetil)furfural (HMF)

desempenham papéis cruciais. A celulose, convertida em glicose, inicia uma sequência de transformações que evolui para HMF e outras moléculas, incluindo ácido levulínico, furfural e álcool furfurílico [39, 40]. Essas moléculas, obtidas com rendimentos consideráveis, representam peças-chave na produção de bioplásticos. Estudos contínuos buscam simplificar o processo para torná-lo economicamente viável, explorando as potencialidades desses intermediários químicos [41].

Os processos de pré-tratamento desempenham papel vital, gerando intermediários químicos versáteis aplicáveis a diversos setores industriais (**Figura 6**). Desde combustíveis líquidos, como furfural, até produtos químicos como HMF, ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), g-valerolactona (GVL), polímeros e ácidos orgânicos, essas moléculas contribuem para uma transição sustentável, impulsionando a produção de bioplásticos, energia, produtos químicos e biogás. Essa abordagem representa um avanço significativo em direção a uma economia baseada em recursos renováveis, com ênfase na obtenção de bioplásticos a partir de polímeros sustentáveis [42, 43].

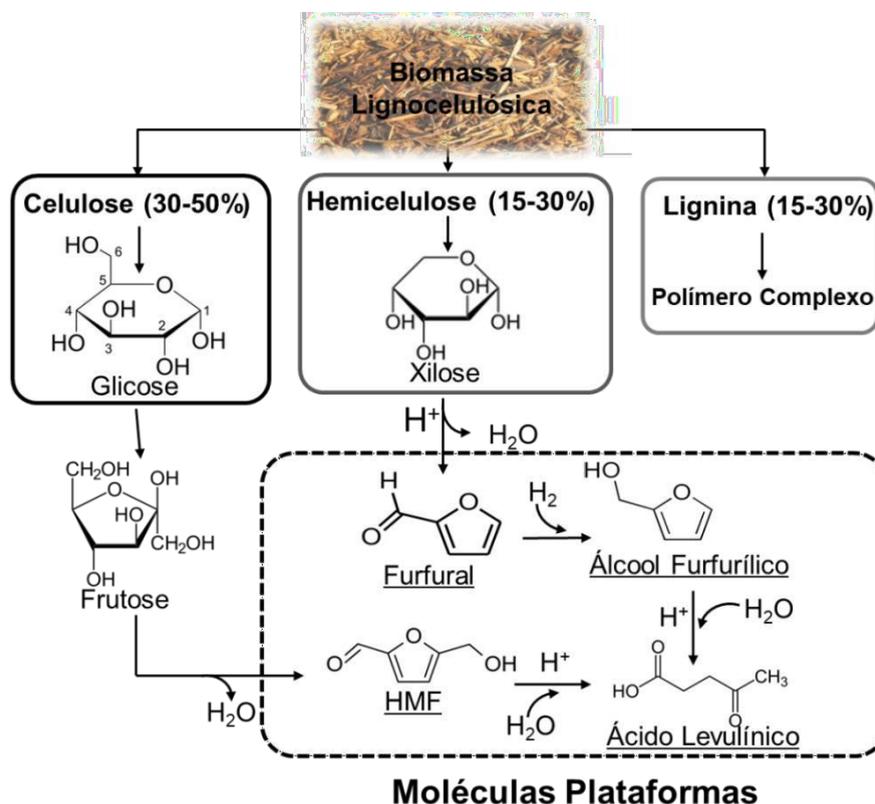


Figura 6: Fracionamento de biomassa lignocelulósica e vias de reação para produção de moléculas de plataforma a partir de hemicelulose e celulose.

1.5 Biomassa: Derivados do glicerol

O glicerol, também conhecido como 1,2,3-propanotriol, é um poliol simples contendo três grupos hidroxila. Este composto é naturalmente sintetizado por animais, plantas e microrganismos através de diversas vias metabólicas. Industrialmente, o glicerol pode ser produzido por diferentes processos. O glicerol de base biológica pode ser obtido como coproduto em várias reações, incluindo a saponificação ou hidrólise de gorduras e óleos na preparação de sabão, a fermentação de açúcares por microrganismos, e a transesterificação de gorduras e óleos na produção de biodiesel. Além disso, o glicerol pode ser sintetizado a partir de recursos petroquímicos, através da cloração do propeno a altas temperaturas ou pela conversão catalítica do álcool alílico em glicerol [15].

Com o aumento da produção de biodiesel entre 1999 e 2009, a capacidade de produção de glicerol de base biológica cresceu dez vezes, ultrapassando 2 milhões de toneladas. Este aumento fez com que o glicerol de origem biológica passasse a dominar o mercado, enquanto o glicerol sintético, derivado de recursos petrolíferos, representasse menos de 0,25% do total. O glicerol bruto é um subproduto importante da produção de biodiesel, estimando-se que aproximadamente 1 kg de glicerol bruto seja gerado para cada 10 kg de biodiesel produzido. A presença de impurezas como metanol, sabão, ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) e resíduos de catalisadores alcalinos reduz o valor econômico do glicerol bruto, que atualmente é de cerca de \$0,1/kg [16, 17].

Devido ao excedente de glicerol, houve um aumento significativo nas pesquisas para desenvolver processos químicos e biológicos que possam converter o glicerol bruto em produtos de maior valor. Alguns exemplos de produtos derivados do glicerol incluem acroleína, 1,3-propanodiol, ácido docosahexaenoico (DHA), hidrogênio, bio-óleo, polióis e espumas de poliuretano, e polihidroxicanoatos. No entanto, muitos desses processos ainda estão em fase de pesquisa e desenvolvimento [18]. Um dos principais desafios na utilização do glicerol bruto é a inconsistência de sua composição, que varia conforme as matérias-primas e os processos de produção envolvidos.

O glicerol pode ser utilizado em várias reações químicas para a produção de compostos de maior valor, incluindo oxidações seletivas, esterificações e eterificações, conversão em 1,2- ou 1,3-propanodiol, produção de acroleína e carbonato de glicerol. Além disso, o glicerol pode ser usado como solvente em reações orgânicas e como monômero para síntese de polímeros [19, 20]. A transesterificação é o processo químico pelo qual triglicerídeos (**Figura 7**), presentes em óleos vegetais e gorduras animais, são convertidos em biodiesel e glicerol. Este processo envolve a reação dos triglicerídeos com um álcool (normalmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (geralmente um ácido, uma base ou uma enzima) [21].

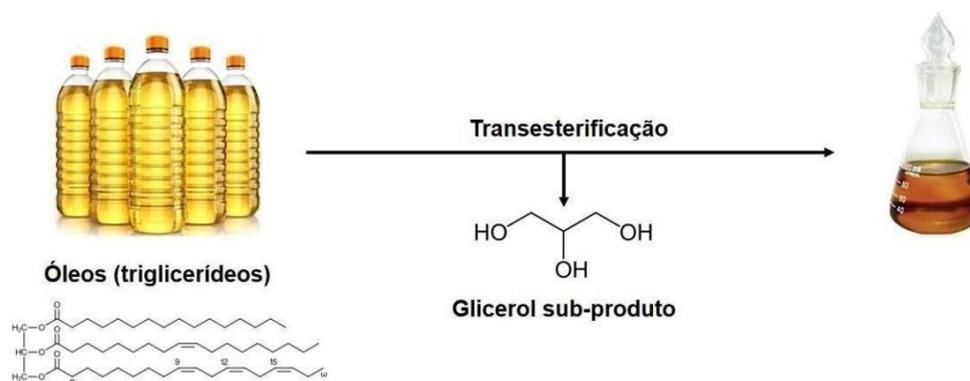


Figura 7: Esquema sobre o processo de transesterificação para a obtenção do biodiesel.

Considerando o potencial crescente de produção de glicerol a partir de biomassa, a indústria busca novas estratégias para transformar o glicerol em produtos de maior valor. Diferentes abordagens incluem microbiologia e fermentação, síntese química, aplicações em sistemas de liberação de medicamentos e reticulação de polímeros. As pesquisas continuam a explorar maneiras de converter o glicerol excedente em produtos químicos valiosos, tornando-o um recurso chave na indústria química moderna [15, 22]. Buscar reações que agreguem valor à essa molécula é de grande interesse comercial. Uma reação com grande potencial é a conversão de glicerol em ácido acrílico (**Figura 8**). Essa reação é muito desafiadora para ser realizada em apenas uma etapa, comumente ela é realizada em duas etapas. A primeira etapa é relativamente simples e pode ser realizada utilizando-se apenas uma reação orgânica simples, no caso uma desidroxidação usando ácido fórmico à 235 °C. O produto dessa reação é o álcool alílico que pode ser oxidado em ácido acrílico [23, 24]. Essa oxidação geralmente é realizada utilizando-se óxidos mistos de molibdênio

como catalisador. Recentemente, Zhang et al. apresentaram uma alternativa, convertendo o glicerol em ácido acrílico via álcool alílico (**figura 8**). Nesse método, o glicerol é primeiro hidro-oxi-desidratado para álcool alílico, utilizando ácido fórmico e depois oxidado para ácido acrílico, empregando catalisadores de MoWVO_x suportados e não suportados em elevadas temperaturas [11, 15].

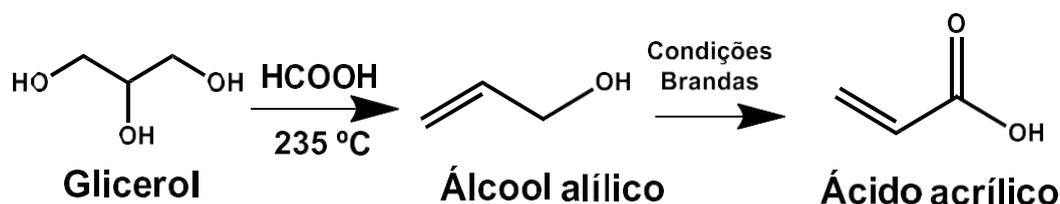


Figura 8: Conversão em várias etapas do glicerol em ácido acrílico.

A oxidação do álcool alílico em ácido acrílico pode também ser realizada por fotooxidação, onde a molécula de álcool alílico é submetida à oxidação por radicais livres altamente reativos gerados na presença de luz. Esses radicais livres atuam como agentes oxidantes, promovendo a oxidação de ligações químicas na molécula de álcool alílico. Em particular, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são agentes oxidantes comumente envolvidos nesse tipo de reação [13-15]. A produção comercial de ácido acrílico ocorre comumente pela oxidação de propeno via a formação de acroleína, intermediário altamente tóxico.

O ácido acrílico é um monômero essencial para a produção de poli(ácido acrílico) (PAA), amplamente utilizado em fraldas, produtos de higiene, revestimentos, adesivos, tintas e resinas especiais (**Figura 9**). Tradicionalmente, o ácido acrílico é produzido a partir do propeno, que é obtido de combustíveis fósseis, seguindo a rota de oxidação do propeno para acroleína e, em seguida, para ácido acrílico, utilizando catalisadores de óxido de Bi-Mo ou óxido de Bi-V. No entanto, o propeno pode ser substituído pelo glicerol, um subproduto dos triglicerídeos encontrados em óleos vegetais, como matéria-prima alternativa. Diversos produtos químicos C₃ de valor agregado podem ser derivados do glicerol, entre os quais a produção de ácido acrílico é especialmente promissora devido à alta demanda desse produto na indústria química [25].

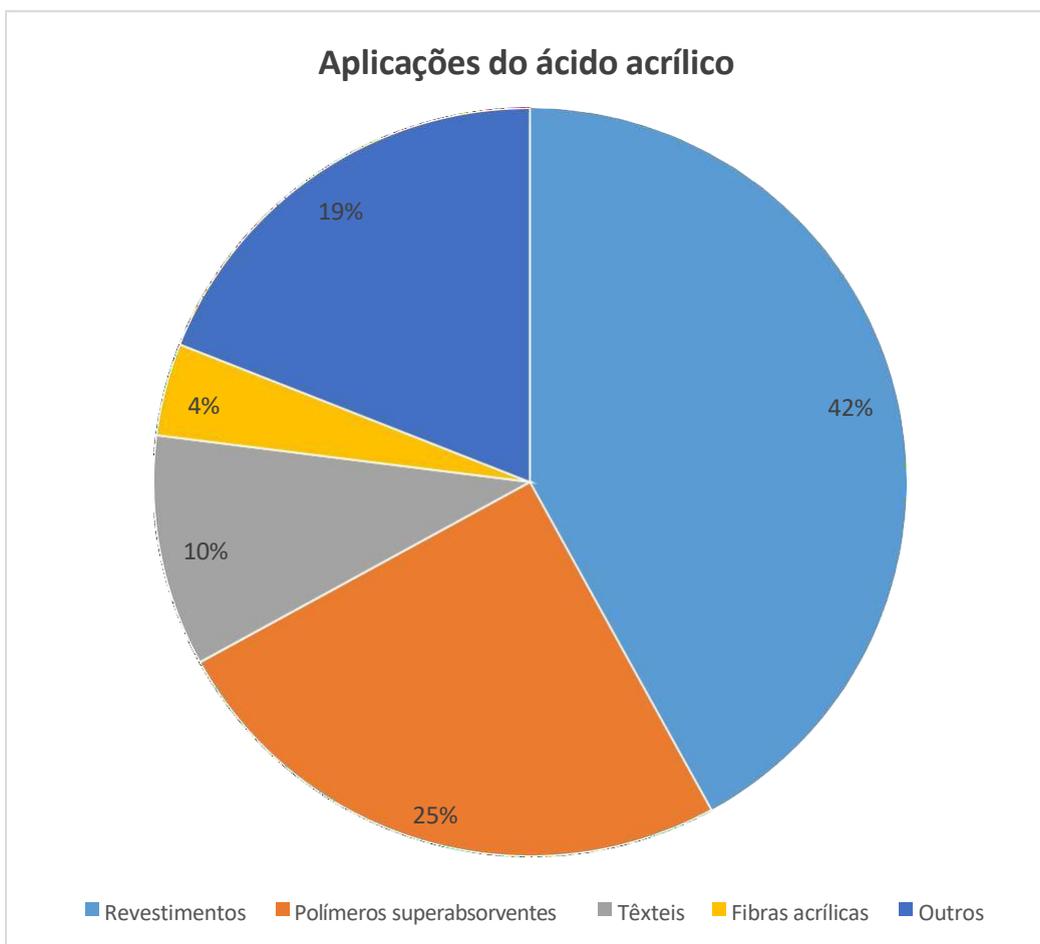


Figura 9: Ácido acrílico como blocos de construção para várias aplicações.

A conversão direta de glicerol para ácido acrílico por meio de reações em fase gasosa ou líquida tem sido amplamente estudada. No entanto, essas reações frequentemente resultam em baixos rendimentos de ácido acrílico, abaixo de 60%, e os catalisadores usados muitas vezes apresentam baixa estabilidade. Portanto, rotas indiretas, nas quais o glicerol é primeiro convertido em um intermediário, como acroleína ou álcool alílico, e posteriormente transformado em ácido acrílico, têm sido sugeridas para aumentar a eficiência da produção. Em particular, a rota via álcool alílico mostra-se especialmente interessante [24, 26].

Atualmente, tanto o ácido acrílico quanto o álcool alílico são produzidos quase exclusivamente por vias de síntese química. A principal rota industrial para a produção de ácido acrílico ainda envolve a oxidação catalítica em fase gasosa de propeno derivado de fósseis, passando pela acroleína como intermediário. Além de não ser sustentável, essa rota

enfrenta desafios significativos devido à toxicidade e explosividade da acroleína, exigindo rigorosas precauções de segurança [14, 27].

Recentemente, estudos relataram que o álcool alílico pode ser transformado em ácido acrílico por meio de oxidação em fase gasosa, sem desativação do catalisador [28, 29]. Essas descobertas abrem novas possibilidades para a produção sustentável de ácido acrílico, aproveitando o glicerol como matéria-prima, com potencial para reduzir a dependência de recursos fósseis e minimizar os impactos ambientais, enquanto atende à crescente demanda industrial por ácido acrílico.

Nitreto de carbono são bem conhecidos como fotocatalisadores capazes de promoverem a oxidação de álcoois. Além disso, para álcoois aromáticos em condições controladas é possível promover a conversão de álcoois em ácidos carboxílicos. A fotooxidação de álcool alílico em ácido acrílico nunca foi relatada na literatura utilizando-se nitreto de carbono como catalisadores. A reação de fotooxidação de HMF, por sua vez, já foi relatada com sucesso utilizando nitreto de carbono poliméricos modificados com porfirinas de cobalto [23]. No entanto, não existem relatos de nitreto de carbono grafíticos (PHI e PTI) sendo usados nessa reação, especialmente modificados com “Single-Atoms” de metais de transição. Além disso, em reações de fotocatalisadores por nitreto de carbono frequentemente é relatado que H_2O_2 é produzido e sua adsorção na superfície dos nitreto de carbono envenena os sítios ativos do mesmo. Como muitos metais de transição possuem a capacidade de decompor H_2O_2 , é bastante provável que os fotocatalisadores baseados em PHI e PTI com “Single-Atoms” apresentem um enorme potencial para serem usados em reações de fotooxidação.

Durante o desenvolvimento do projeto, cujo objetivo principal era a oxidação do hidroximetilfurfural (HMF) para a obtenção do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), enfrentamos dificuldades laboratoriais. Observamos que o reagente, sendo o nosso substrato, estava sofrendo oxidação espontânea, mesmo na ausência de ativação de qualquer sistema reacional, o que resultou em dados não confiáveis. Diante dessa situação, decidimos substituir a oxidação do HMF pela oxidação do álcool alílico, visando a obtenção do ácido acrílico.

1.6 Nitreto de Carbono

Grande parte dos fotocatalisadores tradicionais de óxido de metálico é ativo somente em luz ultravioleta, que representa menos de 3 a 4% da luz solar que alcança a Terra. Por isso, fotocatalisadores inorgânicos que respondem à luz visível estão sendo intensamente estudados, aproveitando efetivamente mais de 30-35% da luz solar. Nesse contexto, os nanomateriais poliméricos de nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) foram desenvolvidos como fotocatalisadores eficientes que operam com luz visível, mostrando grande promessa em aplicações ambientais [21].

Os nitretos de carbono, compostos de átomos de carbono e nitrogênio, podem existir em formas cristalina, amorfa e polimérica. Eles têm sido extensivamente pesquisados devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em energia, catálise e ciência dos materiais. Como suportes catalíticos, os nitretos de carbono são não-tóxicos, de baixo custo, altamente estáveis e uma alternativa ambientalmente amigável de semicondutores ativos no espectro visível. Sua estrutura é possui a fórmula geral C_3N_4 .

Um dos tipos mais conhecidos de nitretos de carbono é o nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$), um material bidimensional com estrutura semelhante a um favo de mel. As primeiras tentativas de síntese do $g-C_3N_4$ a partir de compostos CN- resultaram em um material pouco cristalino. Para solucionar esses problemas estruturais, foi desenvolvida e empregada uma síntese ionotérmica, que resultou em formas cristalinas de nitretos de carbono, conhecidas como PTI (poli triazina imida) (**Figura 10a**) e PHI (poli heptazina imida) (**Figura 10b**) [44-46].

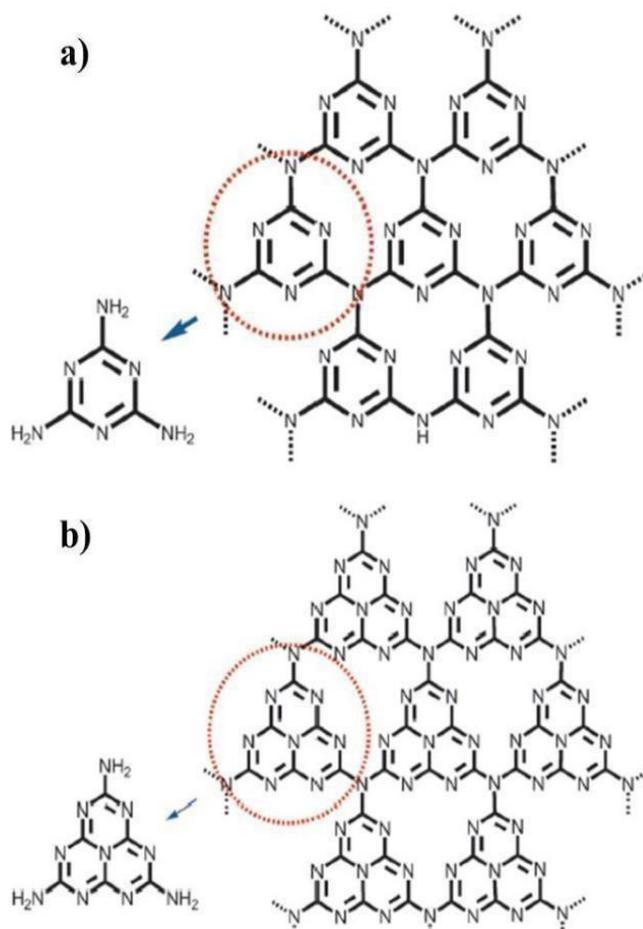


Figura 10: Unidades básicas de triazina (a) e tris-s-triazina, ou heptazina, (b) do g-C₃N₄.

Os avanços subsequentes mostraram que a condensação de precursores a altas temperaturas poderiam resultar nas estruturas de nitreto de carbono desejadas. A **Figura 11** ilustra as etapas de condensação dos precursores até a estrutura final do nitreto de carbono. A principal barreira deste processo é a liberação de amônia (NH₃) durante a síntese. A alta concentração de amônia no meio desloca o equilíbrio reacional para a produção de compostos menores, enquanto a presença de aminas primárias promove a quebra dos grupos s-triazina. Como resultado, um grande número de defeitos surge durante a síntese, reduzindo a cristalinidade e a extensão do arranjo 2D do material [47-49].

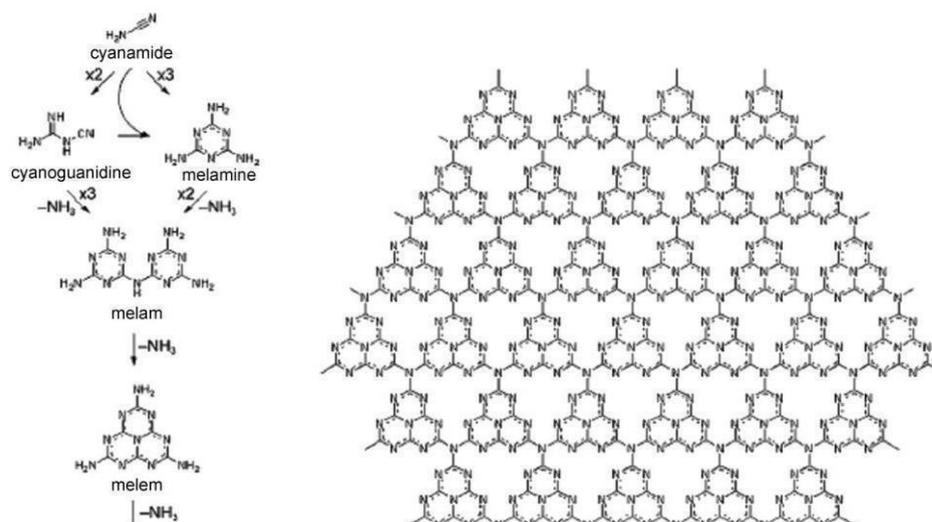


Figura 11: Etapas da polimerização com vários precursores para a formação do nitreto de carbono sob aquecimento.

A condensação de estruturas de triazina ou heptazina em um material com alta extensão ocorre a partir de ~ 500 °C [47]. A liberação de amônia no processo desloca o equilíbrio reacional. Neste ponto, surgem na literatura rotas alternativas de síntese para evitar tais problemas. Uma possibilidade foram as chamadas sínteses ionotérmicas (**Fig. 12**).



Figura 12: Síntese ionotérmica empregada para obtenção de estruturas PHI de nitretos de carbono. O precursor, melamina, e o sal utilizado NaCl estão na proporção 1:10.

Como uma forma de produzir estruturas mais ordenadas, nitretos de carbonos cristalinos foram obtidos através de sínteses ionotérmicas. Tais sínteses ocorrem através de um tratamento térmico na presença de sais de metais alcalinos, originando estruturas ordenadas de poli (triazina imida) (PTI) ou poli(heptazina imida) (PHI) (**Figura 13**). Estas estruturas se assemelham as

descritas anteriormente para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, porém, estes compostos são sais formados durante a síntese, com cátions de metais como contra-íons [50, 51]. Inicialmente, misturas de sais foram empregadas (LiCl/KCl, por exemplo), mas um método utilizando apenas um tipo de sal foi desenvolvido por Chen et al. para sintetizar estruturas PHI usando diversos cloretos de metais alcalinos (NaCl, KCl ou CsCl), onde uma reação química entre precursores de nitreto de carbono e o sal ocorre. Este processo leva a presença de íons (Na^+ , K^+ , Cs^+) intercalados entre as camadas de nitreto de carbono [52-54]. Estas estruturas apresentam alta ordenação e cristalinidade comparada aos materiais sintetizados comumente na literatura, como mostra a **Figura 13**, o que aproxima estes compostos dos estudos teóricos envolvendo os nitretos de carbono grafítico. A presença dos sais durante a síntese garante um maior controle da polimerização e uma melhor esfoliação das camadas do nitreto de carbono, permitindo que as camadas possuam longas distâncias 2D.

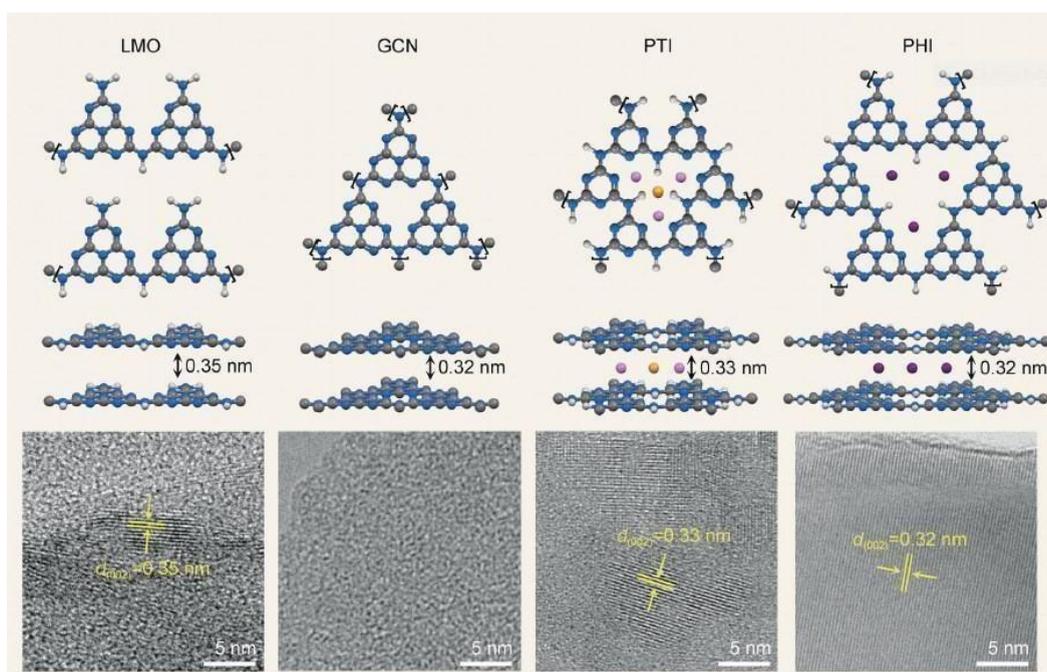


Figura 13: Esquematisação das estruturas e microscopia de transmissão (TEM) de LMO, GCN, PTI e PHI. LMO: *linear melem oligomers*; GCN: *graphitic carbon nitride*; PTI: poli(triazina imida); PHI: poli(heptazina imida). Os átomos presentes no centro do PTI e PHI são os cátions presentes nos cloretos utilizados na síntese.

Nitretos de carbono são compostos atóxicos, de baixo custo, alta estabilidade e de fácil síntese, além disso possuem energias de *bandgap* com absorção na região visível do espectro eletromagnético, tendo, assim um grande apelo para a utilização em energias renováveis, como a solar. Os nitretos de carbono sintetizados nesta dissertação foram feitos de acordo com o método descrito por Chen et al. [55], através da reação da melamina (precursor de C e N) com NaCl. A escolha do sal se deve ao seu menor custo e de sua

abundância. Esta reação origina um catalisador com estrutura de poli(heptazina imida) com cátion de Na^+ entre as camadas do nitreto de carbono. A vantagem de trabalhar com este material é sua alta cristalinidade, o que facilita a reprodução de sua síntese, assim como auxilia na identificação dos sítios ativos e a compreensão do mecanismo em reações catalíticas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Tornar a produção do ácido acrílico proposta por Zhang et al. via álcool alílico mais sustentável, por meio do desenvolvimento de uma rota de conversão fotocatalítica do álcool alílico em ácido acrílico, utilizando condições brandas e ambientalmente conscientes.

2.2 Objetivos Específicos

- I. Realizar a síntese do nitreto de carbono cristalino na forma de poli(heptazina imida) (PHI) e realizar a protonação completa ou parcial do material por troca catiônica;
- II. Conduzir caracterizações para analisar o efeito da protonação na estrutura da poli(heptazina imida);
- III. Testar diferentes materiais na reação de foto-oxidação do álcool alílico;
- IV. Variar o grau de protonação no material de poli(heptazina imida);
- V. Examinar diferentes condições para o meio reacional;
- VI. Otimizar o meio reacional para determinar as melhores condições.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntese do Catalisador

Realizamos a síntese de PHI utilizando o método ionotérmico descrito por Chen et al. [55] Esse procedimento consistiu em macerar melamina e NaCl (na proporção de 1:10 em massa) em um cadinho de ágata durante 30 minutos. Após obter uma mistura homogênea dos reagentes, transferimos a mistura para cadinhos de alumina e a aquecemos em uma mufla sob atmosfera inerte até 600 °C, à uma taxa de aquecimento de 2,3 °C/min, mantendo essa temperatura por 4 horas (**Figura 14**).

Uma vez seco, o catalisador está pronto para a troca catiônica de acordo com o metal visado. Uma série de fotocatalisadores com diferentes metais foram sintetizados por troca catiônica e investigados nesse trabalho. No entanto, nós focamos nos materiais protonados (H-PHI), uma vez que eles se destacaram para a fotooxidação de álcool alílico. O H-PHI foi preparado adicionando-se uma 1 mL de solução de ácido clorídrico, com diferentes concentrações, à 0,2 g de Na-PHI e agitado por 30 minutos. Após, lavado com água deionizada, centrifugado em *ependorf* por 10 minutos a 10000 rpm. Depois do descarte do sobrenadante, o material resultante foi seco em estufa. Com este processo finalizado, o catalisador segue para as caracterizações.

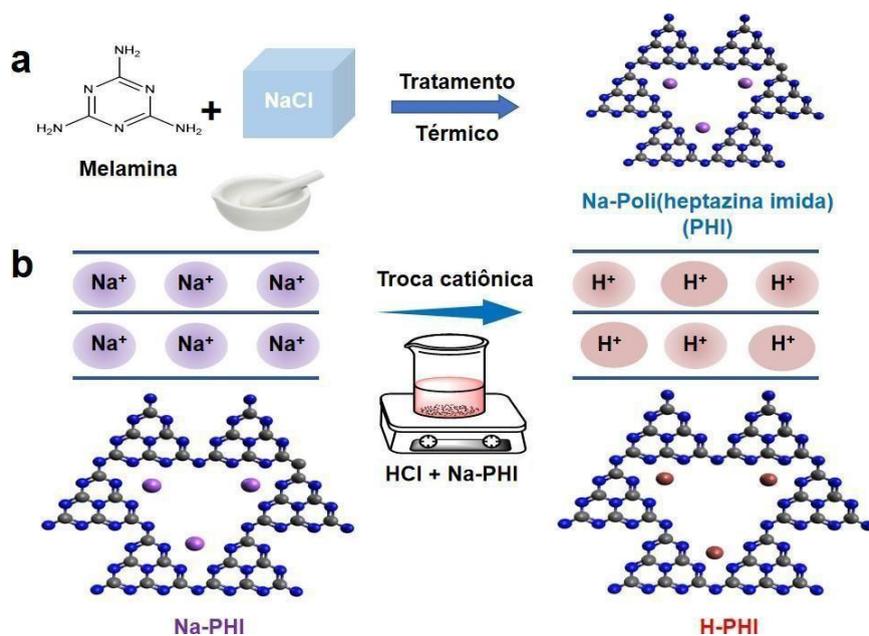


Figura 14: (a) Síntese do Na-PHI. (b) Troca de cátions para obter o H-PHI.

Para explorar a variação do grau de protonação do H-PHI, a concentração do HCl utilizado na protonação foi variada, resultando em fotocatalisadores com diferentes graus de protonação, conforme ilustrado na **Figura 15**.

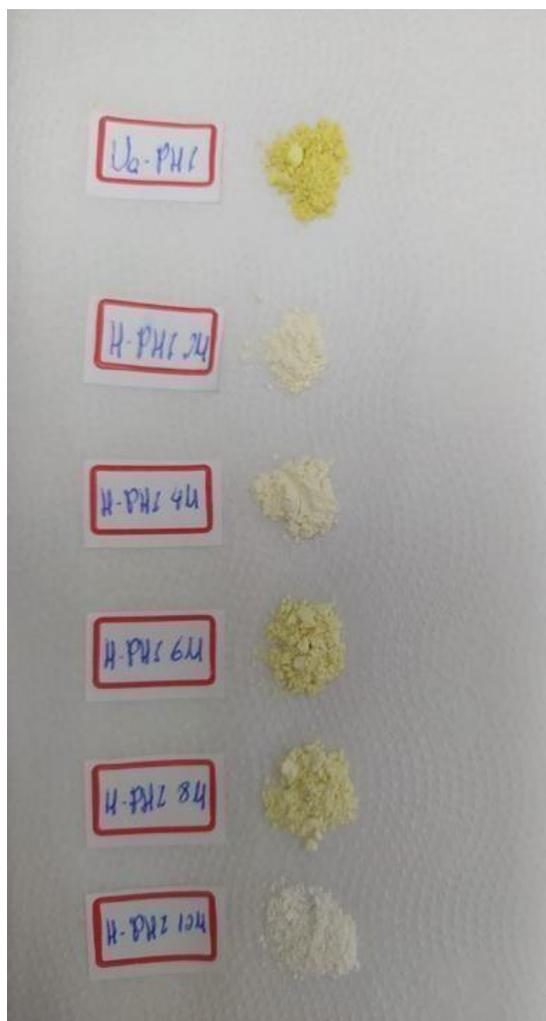


Figura 15: Catalisadores sintetizados. Em (1), o Na-PHI utilizado para a troca catiônica com os subsequentes: (2), H-PHI 2M; (3), H-PHI 4M; (4) H-PHI 6M; (5) H-PHI 8M; (6) H-PHI 12M.

3.2 Caracterização dos Catalisadores

Os padrões de difração de raios-X de pó foram registrados em difratômetro Bruker D8 Advance equipado com um detector do tipo cintilador com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) aplicando passo 2θ de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 3s por etapa. Os espectros de absorção UV-vis foram adquiridos usando Shimadzu UV 2600 no modo de refletância difusa. Os espectros de refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram registrados em um espectrômetro IRspirit (Shimadzu) equipado com uma unidade de reflexão total atenuada com diamante, com resolução de 4 cm^{-1} .

Para imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), uma suspensão da amostra em etanol foi sonicada por 10 minutos e depois depositada em uma grade de Cu Lacey Carbon e seca por 5 minutos.

3.3 Testes Fotocatalíticos

A reação de foto-oxidação do álcool alílico foi conduzida em um reator de vidro com capacidade de 50,0 mL, utilizando uma lâmpada de 410 nm e 50 W como fonte de luz (**Figura 16**). Em um experimento típico, foram adicionados 25 mg de H-PHI, 30 μ L de álcool alílico, 2 mL de H₂O e uma pressurização de oxigênio a 4 bar.



Figura 16: Imagens do sistema reacional utilizado para as reações de foto-oxidação do álcool alílico. Imagem do exterior do sistema (esquerda) e do interior (direita).

Os produtos da reação foram analisados com GC-FID e GC-MS. A conversão reacional foi determinada de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Conversão} = \frac{\text{Área total dos produto}}{\text{Área total (álcool alílico + produto)}}$$

A seletividade para um determinado produto é determinada pela equação a seguir:

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Área do produto}}{\text{Área total dos produtos}} \times 100\%$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

Os materiais preparados foram inicialmente caracterizados por difração de raios-X (DRX) para investigar a influência dos protocolos sintéticos (concentração do HCl) na cristalinidade (**Figura 17**).

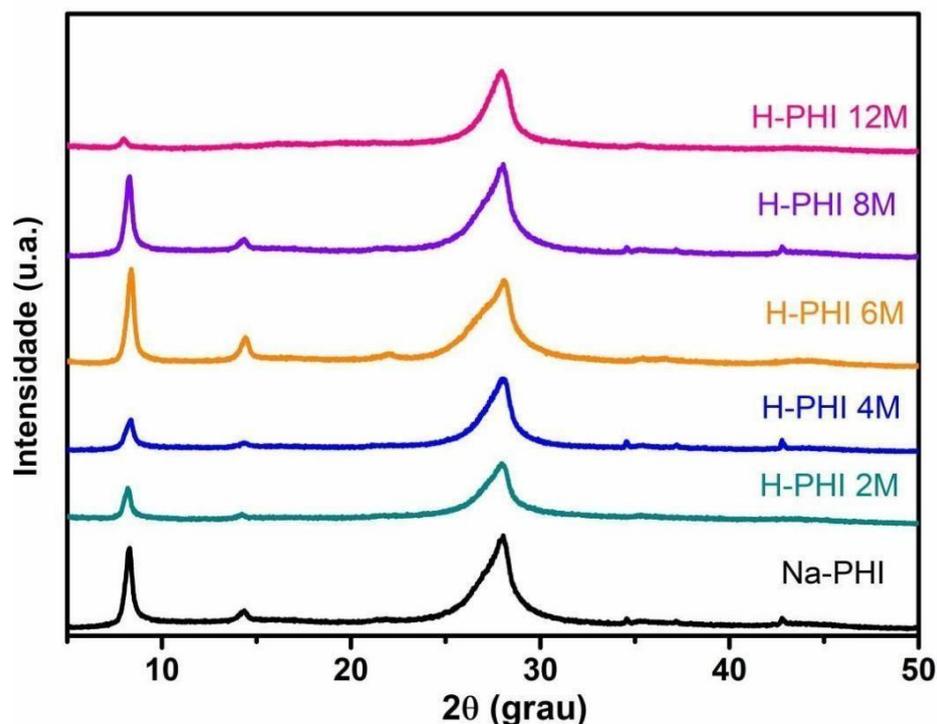


Figura 17: Difratogramas para o Na-PHI e H-PHI com diferentes concentrações de HCl.

A **Figura 17** apresenta os padrões de difração de raios-X em pó (XRD) das amostras de Na-PHI e H-PHI, preparadas com diferentes concentrações de ácido clorídrico (2M a 12M). As reflexões em $8,3^\circ$ e $14,2^\circ$ correspondem à periodicidade no plano das unidades de heptazina, confirmando a estrutura 2D dos materiais. A região entre 25° e 29° é atribuída ao empilhamento interplano das camadas de CN [18, 23]. Quando os prótons estão coordenados entre as unidades de heptazina, essas reflexões são alteradas devido à influência eletrostática, que modifica o espaçamento da rede entre as camadas de PHI adjacentes. Além disso, observa-se uma diminuição no grau de cristalinidade nas amostras de H-PHI, como evidenciado pelos picos de reflexão em $8,3^\circ$. Essa observação pode estar correlacionada com a variação na proporção de ácido clorídrico, que

aumenta conforme a molaridade é elevada. Isso pode ocasionar uma alteração na planaridade das folhas de heptazina, resultando na diminuição da cristalinidade da estrutura. Essas reflexões diminuem gradativamente com o aumento da molaridade de HCl empregada na síntese, indicando a perda de ordem no plano.

O estudo de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) dos Na-PHI e H-PHI 2M confirma um alto grau de cristalinidade dos Na-PHI e a perda parcial de cristalinidade pela alta adição de ácido clorídrico concentrado no material H-PHI (**figura 18**).

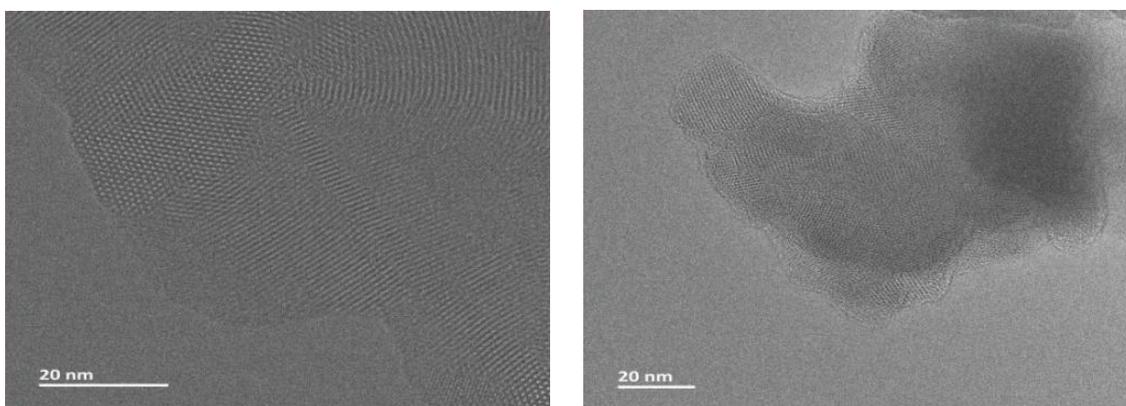


Figura 18: Imagem HR-TEM do (a) Na-PHI e (b) do H-PHI 2M.

As imagens obtidas por HR-TEM revelam uma organização altamente estruturada dos catalisadores, indicando que o método de síntese utilizado oferece vantagens significativas em comparação ao método clássico de fabricação de nitretos de carbono.

A adição de ácido clorídrico concentrado ao material precursor Na-PHI provoca uma alteração estrutural devido à protonação dos nitrogênios negativos presentes na poli(heptazina imida). Este efeito é perceptível na planaridade da estrutura (**Figura 18b**), causando uma leve curvatura devido à interrupção da ressonância dentro da estrutura da heptazina.

Os resultados de HR-TEM, juntamente com os padrões de DRX, confirmam que a estrutura fundamental do PHI é mantida após a troca iônica, apesar das modificações locais introduzidas pela protonação. Essa preservação estrutural é crucial para a manutenção das propriedades catalíticas do material. As leves curvaturas observadas podem influenciar positivamente a reatividade superficial, aumentando a eficiência catalítica dos materiais H-PHI em comparação com seus precursores não protonados.

O precursor Na-PHI e o H-PHI totalmente protonado foram submetidos a uma caracterização adicional. A espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) dos PHIs está adequada, em concordância com aqueles relatados na literatura (Figura 19).

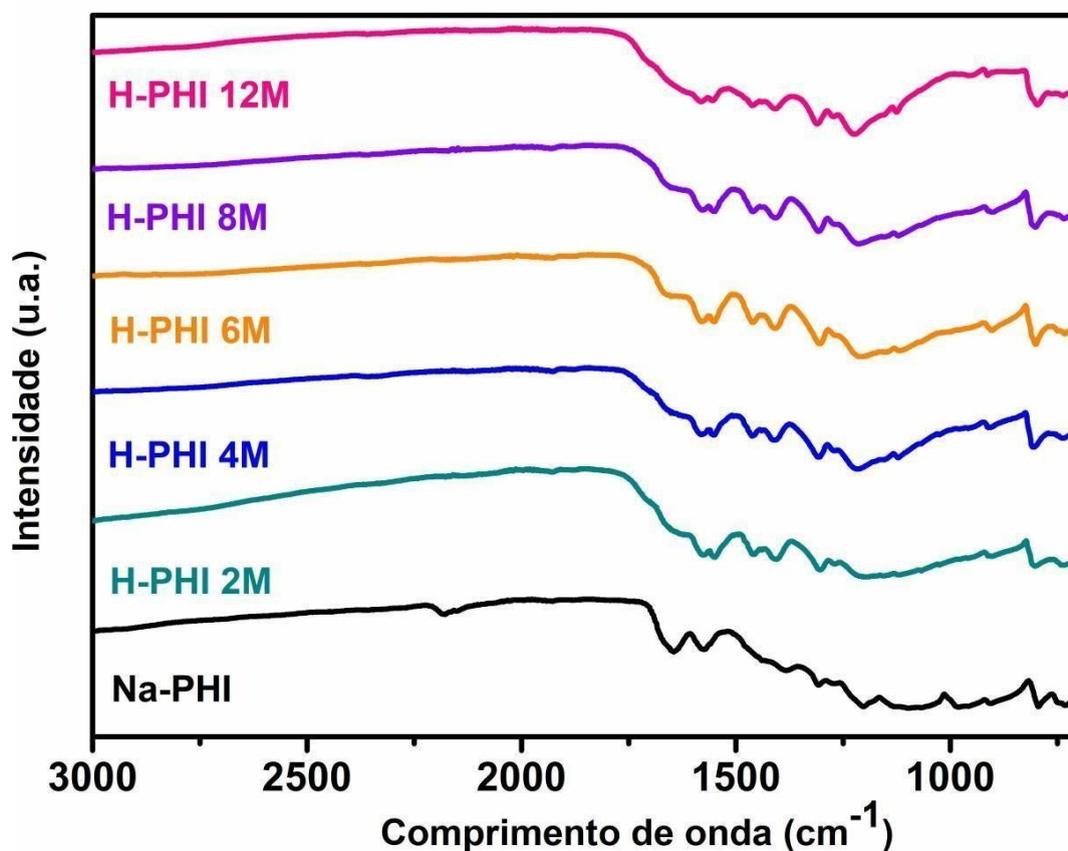


Figura 19: FT-IR do Na-PHI e H-PHIs.

Em particular, a região entre 1200 e 1640 cm⁻¹, compreendendo múltiplos modos de vibração de estiramento C–N e deformação N–H, está bem definida [24]. O Na-PHI é caracterizado por duas bandas nítidas em 1140 e 990 cm⁻¹, que foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico de ligações Na–NC₂ na unidade metal-heptazina [25]. Curiosamente, essas bandas diminuem nos H-PHIs, confirmando a remoção bem-sucedida de íons sódio coordenados devido à protonação dos nitrogênios [26, 27].

Uma característica relevante do H-PHI é sua baixa absorção na região do espectro visível, contrastando com sua alta absorção na região do ultravioleta [28]. Quando Na-PHIs foram misturados com ácido para fazer H-PHIs, eles imediatamente ficaram brancos. As diferenças de coloração

também se refletiram no Espectros UV-vis (UV-vis) coletados (**Figura 20**).

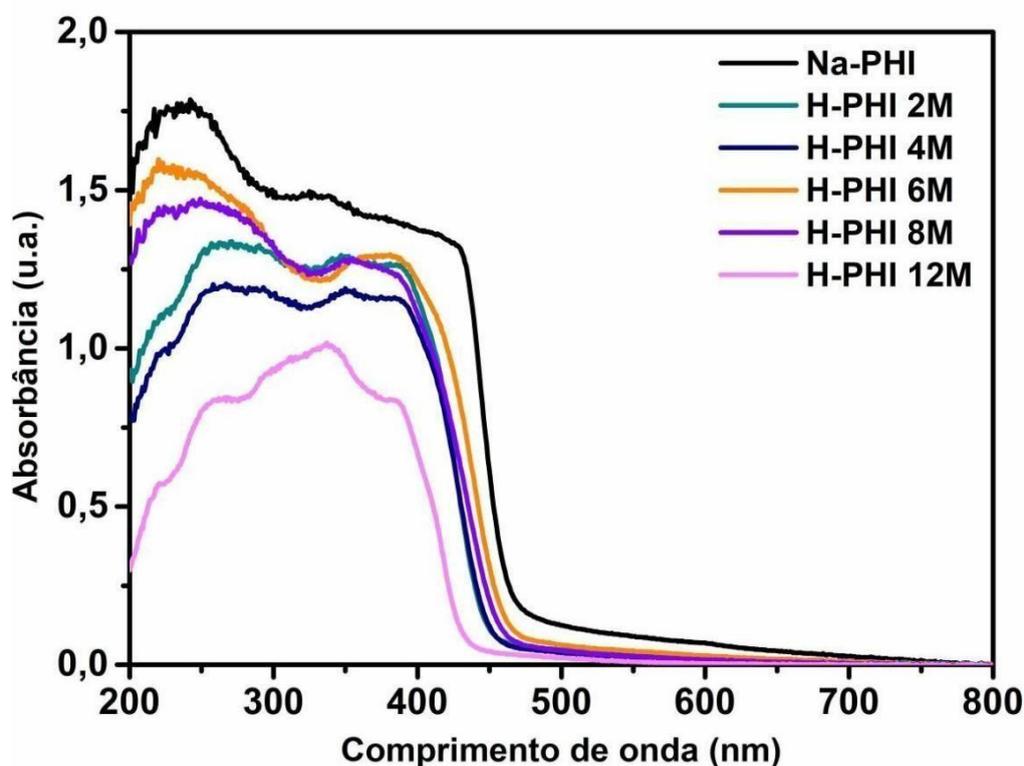


Figura 20: Espectro de UV-Vis do Na-PHI e H-PHI preparados com diferentes concentrações do HCl.

Observa-se uma diminuição gradual da absorbância com o aumento da concentração do ácido clorídrico durante a produção do H-PHI (**figura 20**). Essa diminuição pode ser atribuída a protonação dos nitrogênios negativos entre as heptazinas, impedindo a ressonância entre as heptazinas e conseqüentemente influenciando as propriedades ópticas do material.

A espectroscopia UV-Vis é uma ferramenta poderosa para determinar o *band gap* de semicondutores. Os espectros foram elaborados no âmbito da teoria de Kulbenka-Munk. Os dados podem ser analisados para fazer um gráfico Tauc, onde uma função da absorbância é plotada em relação à energia em eV. Os band gaps são determinados a partir da interseção entre a tangente à parte linear do gráfico e o eixo horizontal. Gráficos Tauc de Na-PHI e H-PHI são fornecidos na **Figura 21**.

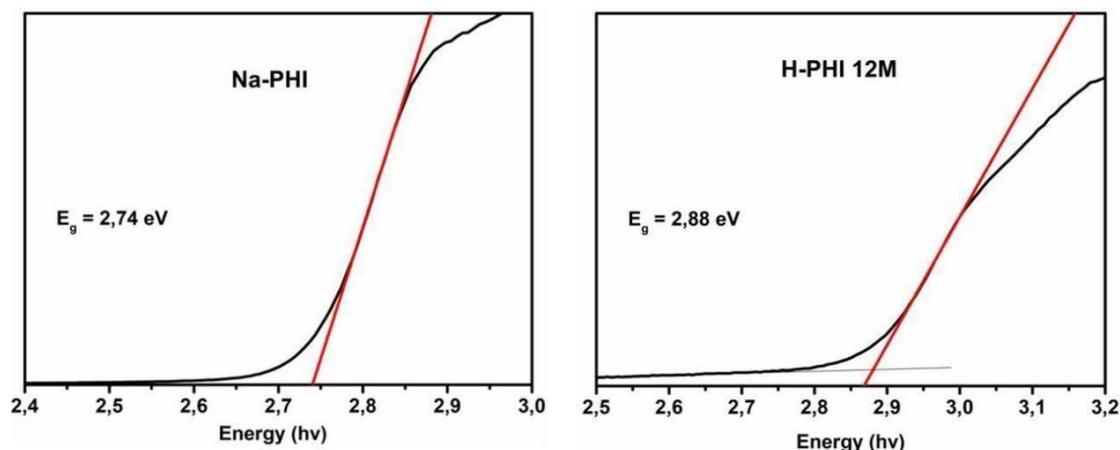


Figura 21: Bandgap para o (a) Na-PHI e (b) H-PHI 12M.

Se o bandgap for conhecido, é suficiente determinar o nível energético da condução ou da banda de valência para obter informações sobre ambas as bordas da banda. O potencial de borda da banda de condução (CB) dos semicondutores do tipo n pode ser extrapolado a partir de gráficos de Mott-Schottky. Este é um procedimento padrão para determinar as bordas de banda em semicondutores, que consiste em medir a tendência do material em acumular cargas em sua superfície quando carregado externamente com um eletrodo em potenciais fixos em uma solução eletrolítica. Esse processo é análogo ao carregamento de um capacitor.

Através do cálculo do bandgap para o Na-PHI e o H-PHI 12M, obtendo valores de 2,74 eV e 2,88 eV, respectivamente, percebe-se que a variante protonada ainda sim tem a capacidade de absorver luz na faixa do ultravioleta e parte da luz visível (**Figura 21**). Portanto, a escolha de uma fonte de luz com comprimento de onda de 410 nm está alinhada com a capacidade de absorção dos fotocatalisadores preparados. No que diz respeito às propriedades ópticas, os PHIs de metais alcalinos absorvem luz visível abaixo de 420-440 nm, atribuível a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

4.2 Testes Fotocatalíticos

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados usando uma lâmpada de LED de 50 W com um comprimento de onda de 410 nm (cor roxa), posicionada a uma distância de 7 cm do tubo cilíndrico de quartzo. Para otimizar os resultados de conversão e seletividade, foram testadas

diferentes condições, como variações de temperatura, quantidade de catalisador, pressão, e o uso de solventes como acetonitrila e água.

Após a separação do catalisador sólido do meio reacional por meio de centrifugação, a análise dos produtos foi conduzida utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). A conversão e seletividade foram calculadas com base na área dos picos correspondentes ao substrato e ao produto no cromatograma obtido.

Os resultados fotocatalíticos demonstraram que o H-PHI se destacou, alcançando uma conversão de aproximadamente 90% do álcool alílico, superando significativamente os resultados obtidos com outros catalisadores metálicos (**Figura 22**).

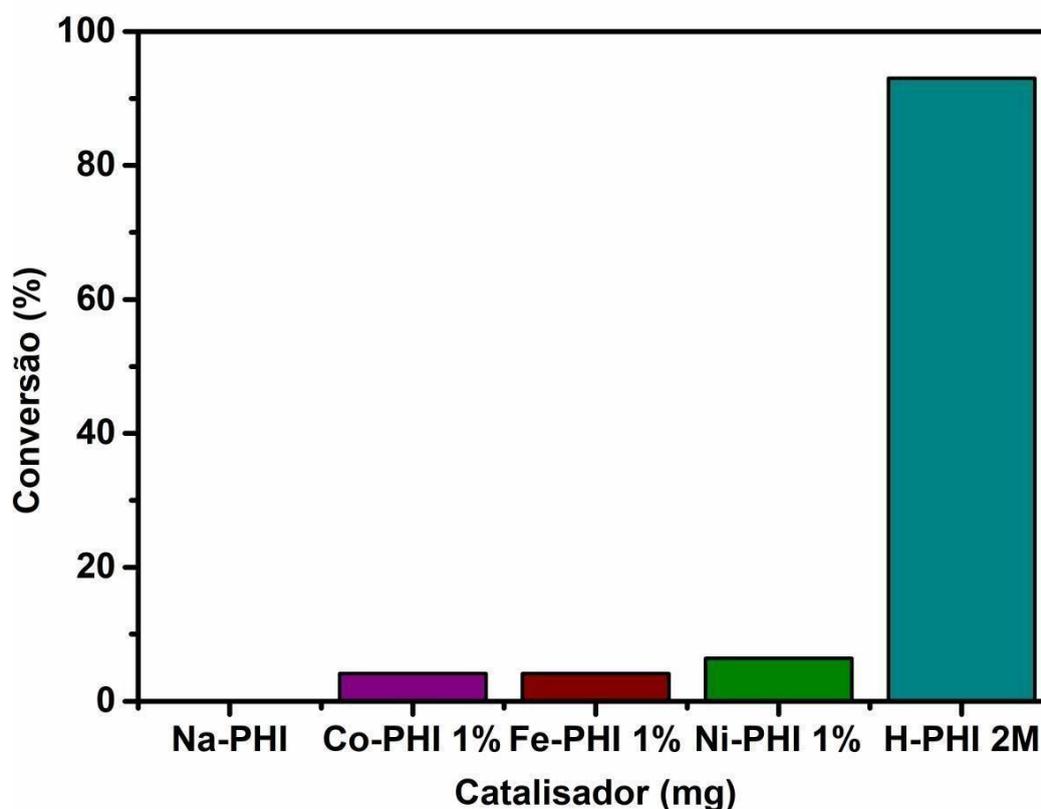


Figura 22: Resultados de conversão catalítica empregando diferentes cátions em poli(heptazina imida). Condições reacionais: Álcool Alílico - 30 μ L (0,4 mmol), Catalisador - 25 mg, Solvente (2 mL - CH_3CN), Atmosfera (O_2 -4 bar), temperatura ambiente, tempo de reação (24h), lâmpada (410 nm 50W).

Os resultados indicam que o H-PHI, um catalisador baseado em Na-PHI protonado, foi mais eficiente para a reação de oxidação do álcool alílico em comparação com os catalisadores que continham metais de transição. O

papel dos prótons na fotooxidação ainda não foi determinado, mas provavelmente eles influenciam as espécies oxidativas formadas no meio pelos elétrons e buracos. Pretendemos investigar isso mais profundamente por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

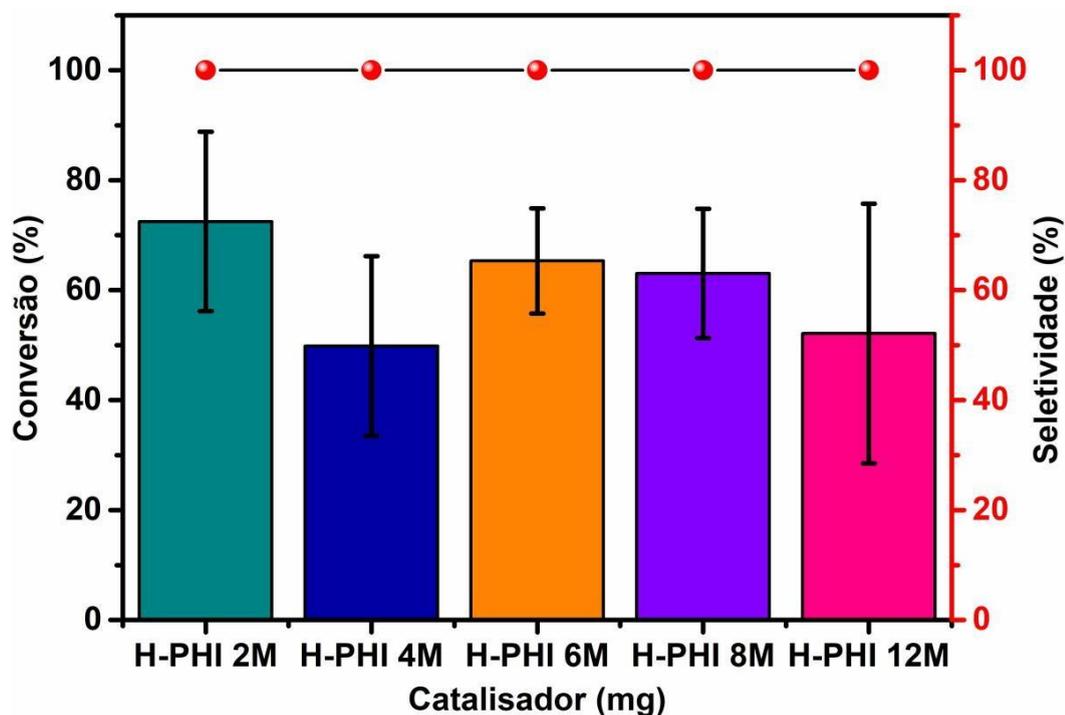


Figura 23: Resultados de conversão fotocatalítica empregando catalisadores de poli(heptazina imida) modificados com diferentes concentrações de HCl. Condições reacionais: Álcool Alílico - 30 μ L ($4,41 \cdot 10^{-1}$ mmol), Catalisador (25 mg), Solvente (2 mL - H₂O), Atmosfera (O₂ - 4 bar), temperatura ambiente, tempo de reação (24h), lâmpada (410 nm 50W).

Para contextualizar nossos resultados em relação à literatura, examinamos como a substituição do solvente de acetonitrila por água influenciou a conversão e a seletividade na reação de oxidação de álcool alílico para ácido acrílico (AA). Inicialmente, optamos por utilizar acetonitrila como solvente devido à sua menor polaridade, o que poderia aumentar a solubilização de reagentes e intermediários de reação, potencialmente melhorando a eficiência do processo. No entanto, resultados similares foram obtidos utilizando-se água como solvente (**Figura 23**).

Com a substituição da acetonitrila por água, a conversão de álcool alílico ainda sim foi superior 70%, com resultados consistentes entre as réplicas (média de três repetições para garantir a confiabilidade dos resultados), mantendo a seletividade para AA em 100%.

Na literatura, a água é destacada por seu papel ativo no mecanismo de oxidação, especialmente a baixas temperaturas. Estudos indicam que, quando a água é adicionada, a oxidação total não é afetada, mas a presença de água adicional aumenta significativamente a concentração máxima de AA e amplia a progressão da curva, enquanto as taxas de formação de CO e CO₂ permanecem constantes. Esses resultados mostram claramente que a água desempenha um papel ativo no mecanismo da oxidação catalítica de álcool alílico [56, 57]. Portanto, nossos resultados indicam que a água, além de ser um solvente ambientalmente mais sustentável, também possui um papel no processo de oxidação fotocatalítica de álcool alílico.

Comparando os nossos resultados com os resultados obtidos por Zhang et al., utilizando-se catalisadores de Mo₈V₂WO₈/SBA-15, exibiram atividades elevadas semelhantes, alcançando conversão total de álcool alílico, no entanto, apenas em temperaturas superiores a 300 °C. Catalisadores com 60% e 40% de carga de Mo₈V₂WO₈ proporcionaram rendimentos de ácido acrílico superiores a 82% a temperaturas acima de 340 °C, comparáveis aos resultados do Mo₈V₂WO₈ não suportado. No entanto, o catalisador com 20% de Mo₈V₂WO₈/SBA-15 mostrou-se menos seletivo para o ácido acrílico [23, 58].

Ao contrário do trabalho de Zhang et al., que iniciou a reação a partir do glicerol, nossa abordagem partiu diretamente do álcool alílico. Além disso, enquanto os resultados de Zhang et al. exigiam altas temperaturas para alcançar boa seletividade e conversão, nós conseguimos obter 100% de seletividade para o ácido acrílico e 70% de conversão utilizando água como solvente à temperatura ambiente.

No estudo de Zhang et al., as espécies V⁴⁺/V⁵⁺ nos catalisadores de óxido MoVW são responsáveis pelo ciclo redox e pela alta seletividade para acroleína. A incorporação com Mo estabilizou os estados de valência do V, e a adição de W melhorou a estabilidade a longo prazo dos catalisadores. Na oxidação do álcool alílico, a adição de tungstênio não alterou a estrutura cristalina dos catalisadores, mas melhorou notavelmente a seletividade para ácido acrílico. Em relação aos catalisadores Mo₈V₂WO₈ e Mo₉V₃WO₈, foi alcançada conversão completa do álcool alílico e aproximadamente 87% de seletividade para o ácido acrílico a uma temperatura de 340 °C.

Em comparação, os nitretos de carbono que utilizamos apresentaram diversas vantagens. Nitretos de carbono são compostos atóxicos, de baixo custo, alta estabilidade e de fácil síntese. Além disso, possuem energias de bandgap com absorção na região visível do espectro eletromagnético, o que os torna atrativos para aplicações em energias renováveis, como a solar. Dessa forma, nossa abordagem não só demonstra uma seletividade superior para o ácido acrílico a temperaturas muito mais baixas, mas também utiliza materiais mais acessíveis e sustentáveis, alinhando-se melhor com princípios de química verde e eficiência energética.

A aplicação dos nitretos de carbono como catalisadores na fotooxidação de álcool alílico para ácido acrílico mostrou resultados promissores. Esses catalisadores não apenas alcançaram alta eficiência na conversão, mas também mantiveram excelente seletividade para o produto desejado. Além disso, a utilização de nitretos de carbono contribui para a sustentabilidade do processo, alinhando-se com práticas químicas verdes e redução de custos, sem comprometer o desempenho catalítico [56, 59, 60]. Uma vez que o processo é realizado a temperatura ambiente, baixas pressões e utiliza apenas água como solvente.

Para aprimorar a compreensão do ambiente reacional, variamos a quantidade de catalisador para observar seu impacto na otimização e aceleração da reação de oxidação do álcool alílico.

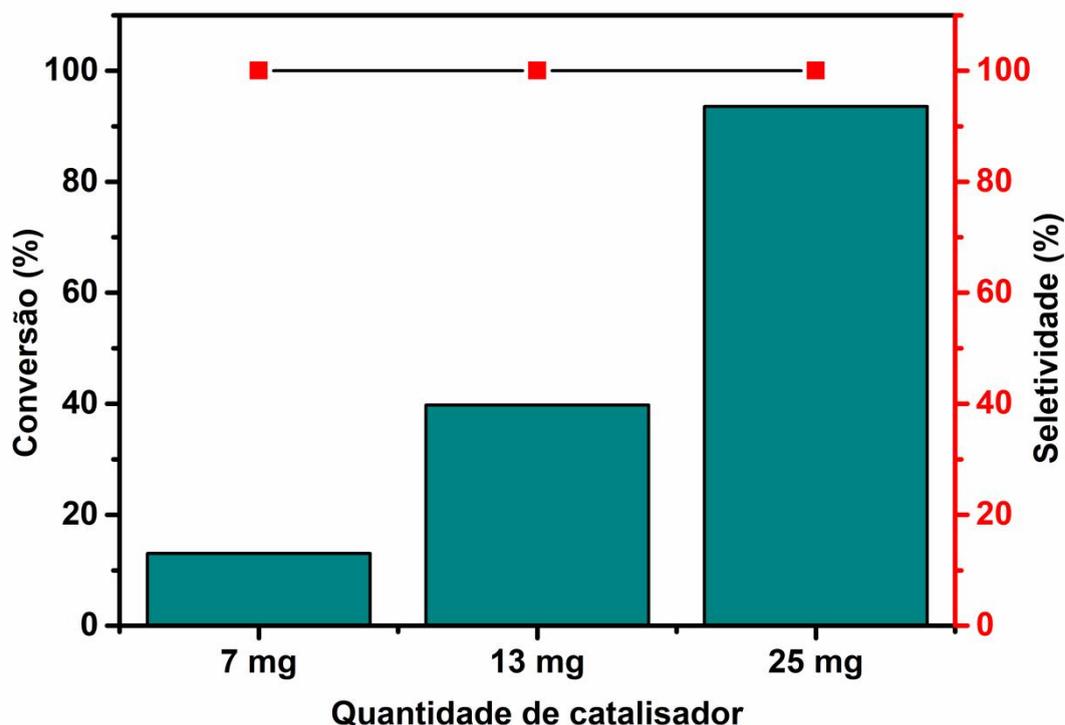


Figura 24: Variação na quantidade utilizada para o H-PHI 2M. Condições reacionais: Álcool Alílico - 30 μ L (0,4 mmol), Solvente (2 mL - H₂O), Atmosfera (O₂ - 4 bar), temperatura ambiente, Atmosfera - O₂ (4 bar), lâmpada (410nm 50W).

Na reação de oxidação fotocatalítica do álcool alílico, o aumento da concentração de catalisador leva a um aumento praticamente linear da conversão (**Figura 24**). Esse comportamento sugere que a quantidade de catalisador é um fator crucial para maximizar a eficiência do processo, proporcionando mais sítios ativos disponíveis para a reação.

A Figura 23 mostra os resultados fotocatalíticos obtidos ao variar o grau de protonação dos H-PHIs. Nota-se que não houve uma tendência clara sobre como essa propriedade afeta a atividade do catalisador. No entanto, na reação de oxidação fotocatalítica do álcool alílico, o aumento da concentração de catalisador leva a um aumento praticamente linear da conversão, como ilustrado na Figura 24.

Portanto, os resultados obtidos demonstram que os nitretos de carbono são uma alternativa altamente eficiente e sustentável aos catalisadores tradicionais como Mo₈V₂WO₈/SBA-15, oferecendo um equilíbrio favorável entre custo, estabilidade e desempenho na oxidação de álcool alílico para ácido acrílico. Esses achados sublinham o potencial dos nitretos

de carbono na melhoria da eficiência catalítica e na promoção de práticas mais sustentáveis na química industrial.

Para investigar como a pressão de oxigênio afeta o sistema reacional, conduzimos experimentos em diferentes pressões, conforme ilustrado na Figura 25. Observamos que a conversão dos reagentes em ácido acrílico aumentou de maneira praticamente linear com o aumento da pressão de O_2 , indicando que esse reagente desempenha um papel fundamental na reação de fotooxidação. Como o O_2 está frequentemente envolvido na formação de várias espécies ativas em reações de oxidação, planejamos investigar mais detalhadamente as espécies envolvidas nesta reação utilizando a técnica EPR.

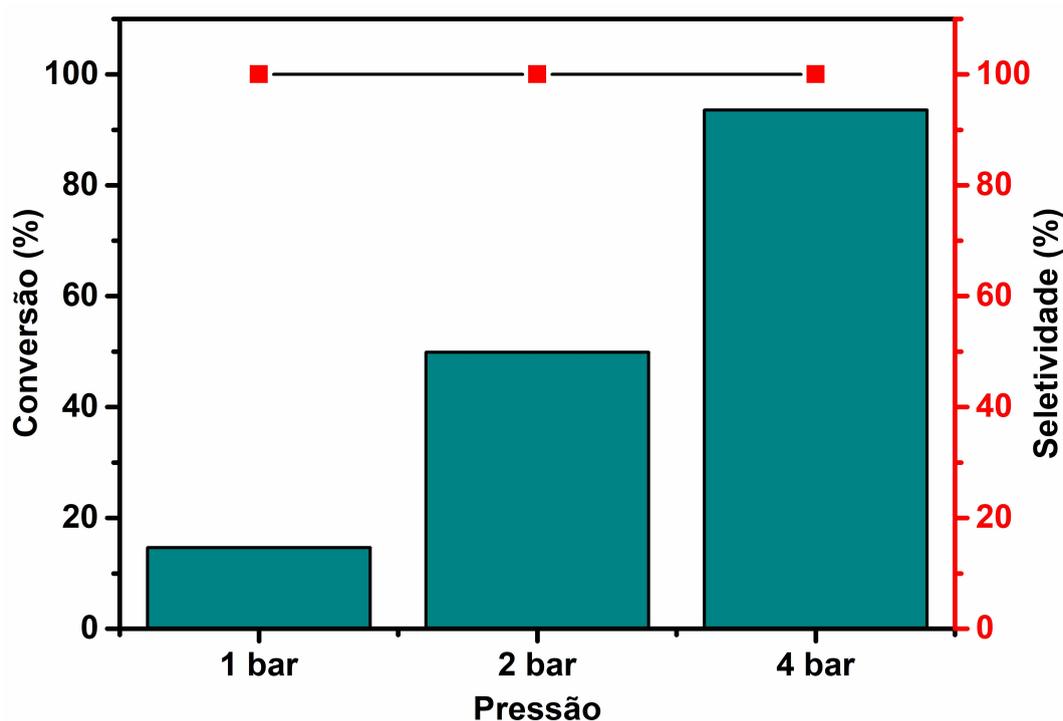


Figura 25: Variação na quantidade de agente oxidante utilizando o H-PHI 2M como catalisador. Condições reacionais: Álcool Alílico - 30 μ L (0,4 mmol), Catalisador (25 mg), Solvente (2 mL - H_2O), temperatura ambiente, tempo de reação (24h), lâmpada (410 nm 50W).

Em nosso estudo, verificamos uma relação direta entre a pressão de oxigênio e a conversão de reagentes em ácido acrílico. Esse achado está em conformidade com a literatura, que descreve a concentração de oxigênio como crucial para a atividade de oxidação. Segundo a literatura, o rendimento de ácido acrílico aumenta com a elevação da concentração de oxigênio, embora haja uma leve diminuição na seletividade de produtos de

decomposição, como acetaldeído e ácido acético. Em nossos experimentos, também não observamos problemas significativos quanto à seletividade do produto final [61, 62].

Os resultados dos experimentos realizados com diferentes pressões de O₂ mostraram que a pressão de 4 bar foi a mais eficiente, alcançando uma conversão superior a 90% (**Figura 25**). Além disso, observamos que a redução da pressão levou a uma diminuição na taxa de conversão dos reagentes em produtos, indicando uma relação direta entre a presença de oxigênio e a eficiência do processo oxidativo [63].

Apesar dos resultados promissores, ainda há uma lacuna significativa em nosso entendimento do mecanismo da reação, particularmente no que diz respeito as espécies radiculares envolvidas. Futuras investigações devem focar em elucidar esse mecanismo para otimizar ainda mais a produção de ácido acrílico. Essas investigações adicionais podem fornecer uma compreensão mais profunda e permitir a otimização do processo reacional de forma mais eficiente e sustentável.

Para finalizar realizamos estudos cinéticos variando o tempo de reação de 0 a 24 horas, conforme mostrado na Figura 26. Observou-se um aumento na conversão dos reagentes ao longo do tempo, indicando a formação progressiva dos produtos da reação.

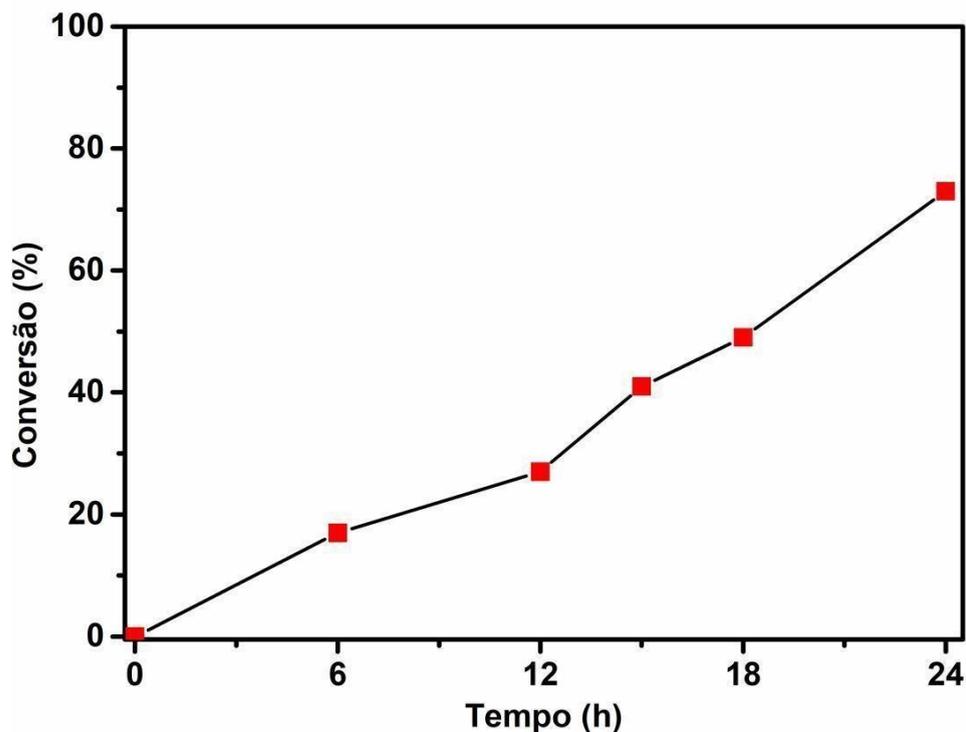


Fig. 26: Cinética realizada para acompanhar a produção fotocatalítica de ácido acrílico. Condições reacionais: Álcool Alílico - 30 μ L (0,4 mmol), Catalisador (25 mg), Solvente (2 mL - H_2O), Atmosfera (O_2 -4 bar), temperatura ambiente, lâmpada (410 nm 50W).

Para aprofundar a compreensão do mecanismo da reação de oxidação que converte álcool alílico em ácido acrílico, utilizou-se um método colorimétrico baseado na formação de um complexo colorido com oxalato de titânio para identificar e quantificar a formação de H_2O_2 no meio reacional. Esse complexo exibe uma coloração amarela característica, cuja intensidade pode ser quantificada por espectrofotometria UV-Vis (**Figura 27**).



Figura 27: Soluções padrão contendo oxalato de titânio para a quantificação do peróxido de hidrogênio através do método colorimétrico.

Inicialmente, foram preparadas soluções padrão de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentrações conhecidas. Em cada solução padrão, adicionou-se uma quantidade fixa de oxalato de titânio, permitindo a formação do complexo titânio-peróxido. A absorvância dessas soluções foi medida a 397 nm, comprimento de onda correspondente ao pico de absorção do complexo. Os dados de absorvância foram então plotados contra as concentrações conhecidas de H_2O_2 para gerar uma curva de calibração. Em seguida, essa curva foi utilizada para se inferir a concentração de H_2O_2 durante a cinética de fotooxidação (**Figura 28**).

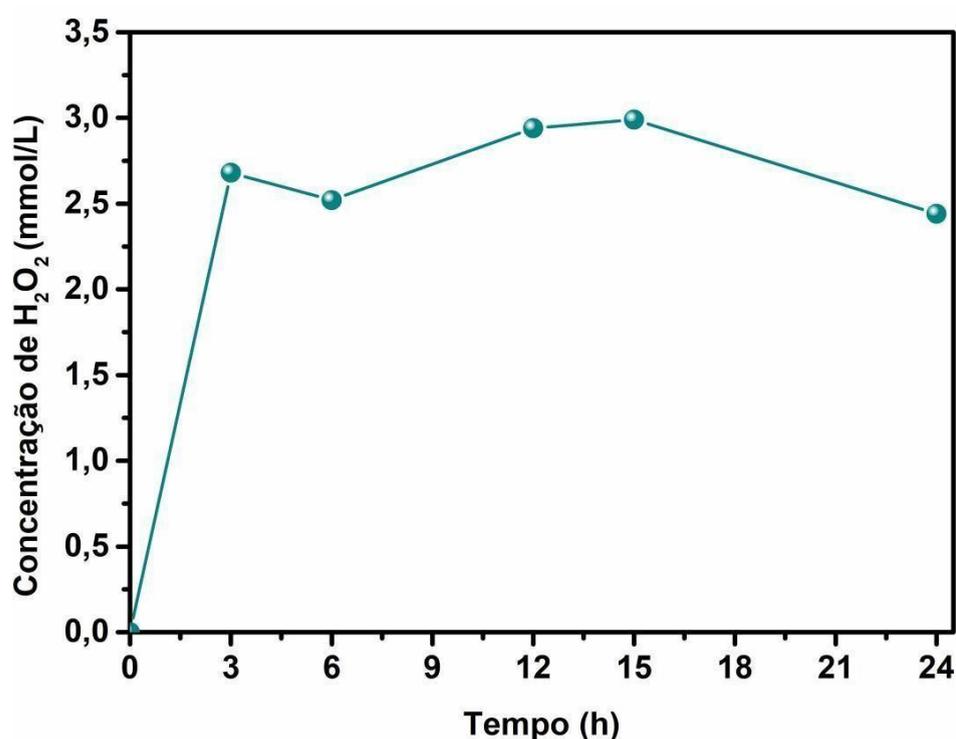


Figura 28: Quantificação de peróxido de hidrogênio para analisar a formação de intermediários radicalares na reação de oxidação álcool alílico para o ácido acrílico. Condições reacionais: Álcool Alílico - 30 μ L (0,4 mmol), Catalisador (25 mg), Solvente (2 mL - H_2O), Atmosfera (O_2 -4 bar), temperatura ambiente, lâmpada (410 nm 50W).

Para a análise das amostras reacionais, alíquotas da mistura de reação foram coletadas em intervalos de tempo específicos. Cada alíquota foi tratada com oxalato de titânio para permitir a formação do complexo amarelo com o H_2O_2 presente. A absorvância das amostras resultantes foi medida a 397 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis. Com base na curva de calibração previamente estabelecida, a concentração de peróxido de hidrogênio nas amostras foi determinada a partir da absorvância medida.

Esse procedimento permitiu uma quantificação precisa do $H_2 O_2$ durante a reação de oxidação, fornecendo informações valiosas sobre a eficiência do catalisador e a dinâmica da reação. A detecção do pico de absorvância a 397 nm confirmou a formação do complexo titânio-peróxido, evidenciando a presença de $H_2 O_2$ nas amostras reacionais e possibilitando um monitoramento detalhado do progresso da reação.

Na oxidação do álcool alílico (2-propen-1-ol) para ácido acrílico, o peróxido de hidrogênio pode desempenhar um papel crucial. O $H_2 O_2$ é um intermediário reativo comum em processos de oxidação catalisados por oxigênio, e sua presença e concentração fornecem informações importantes sobre o mecanismo da reação e a eficiência do catalisador. Dessa forma, o método colorimétrico utilizado não só confirma a formação de $H_2 O_2$, mas também contribui para um entendimento mais profundo da eficiência e dos parâmetros operacionais da reação. Como pode-se observar na Figura 28, o H_2O_2 é produzido rapidamente *in situ* durante a reação e se mantém presente ao longo de toda a reação de fotooxidação.

Com base na comparação dos dados obtidos e na análise dos catalisadores utilizados, conclui-se que a escolha de solventes e materiais catalíticos desempenha um papel crucial na eficiência das reações de oxidação fotocatalítica. Nossos resultados demonstram que a água é um solvente ambientalmente sustentável que apresenta bons resultados na oxidação fotocatalítica de álcool alílico para ácido acrílico.

Os nitretos de carbono, utilizados como catalisadores, mostraram-se altamente eficientes e sustentáveis, representando uma alternativa viável aos catalisadores tradicionais, como o $Mo_8V_2WO_8/SBA-15$. Uma vez que eles são capazes de realizar essa reação em condições brandas e com elevada seletividade. Esses achados ressaltam o potencial dos nitretos de carbono na promoção de reações químicas mais eficientes e sustentáveis, alinhando-se com as práticas de química verde e a utilização de energias renováveis.

5 CONCLUSÃO

A síntese dos catalisadores foi bem-sucedida, como evidenciado pelos picos observados nos difratogramas de raios-X para os materiais parcialmente protonados (H-PHI) e o precursor (Na-PHI). O difratograma revelou alta cristalinidade para o Na-PHI, enquanto o H-PHI apresentou uma perda gradativa dos picos relacionados à extensão 2D das folhas, mantendo apenas a reflexão em 27° , associada ao empilhamento das heptazinas. A análise de HRTEM confirmou a alta cristalinidade de Na-PHI e evidenciou a formação de defeitos no H-PHI quando preparado com HCl concentrado. Os espectros FT-IR mostraram diferenças estruturais entre os materiais, especialmente na região de 1000 cm^{-1} , relacionada à presença de íons de sódio na estrutura, evidenciando a remoção deles durante a protonação do preparo do H-PHI.

Testes fotocatalíticos utilizando os catalisadores H-PHI e catalisadores dopados com metais (M-PHI) foram realizados. Os catalisadores protonados se mostraram superiores em comparação com catalisadores modificados com sítios metálicos. Além disso, diferentes condições reacionais foram testadas, incluindo solvente, quantidade de catalisador e pressão de oxigênio como agente oxidante.

Alcançamos com sucesso nosso objetivo principal de desenvolver uma rota de produção fotocatalítica do ácido acrílico, partindo-se de insumos sustentáveis e em condições brandas. Assim, empregando água como solvente, baixas pressões e temperatura ambiente, contribui-se para a redução do consumo de energia e minimização da pegada de carbono associada ao processo. Vale ressaltar que os catalisadores que mostram-se mais eficientes são não tóxicos e livres de metais, tornando-os mais atrativos em termos de custo e sustentabilidade.

REFERÊNCIAS

1. Höfer, R. and J. Bigorra, *Green chemistry—a sustainable solution for industrial specialties applications*. Green Chemistry, 2007. **9**(3): p. 203-212.
2. Sheldon, R.A., *Green chemistry and resource efficiency: towards a green economy*. Green Chemistry, 2016. **18**(11): p. 3180-3183.
3. Zuin, V.G., et al., *Education in green chemistry and in sustainable chemistry: perspectives towards sustainability*. Green Chemistry, 2021. **23**(4): p. 1594-1608.
4. Drewniok, M.P., et al., *What to Do about Plastics? Lessons from a Study of United Kingdom Plastics Flows*. Environmental Science & Technology, 2023. **57**(11): p. 4513-4521.
5. Bałdowska-Witos, P., et al., *Life Cycle Assessment of Two Alternative Plastics for Bottle Production*. Materials, 2021. **14**(16): p. 4552.
6. Tilman, D., J. Hill, and C. Lehman, *Carbon-negative biofuels from low-input high-diversity grassland biomass*. Science, 2006. **314**(5805): p. 1598-1600.
7. Carroll, A. and C. Somerville, *Cellulosic biofuels*. Annual review of plant biology, 2009. **60**: p. 165-182.
8. Clark, P.U., et al., *Consequences of twenty-first-century policy for multi-millennial climate and sea-level change*. Nature climate change, 2016. **6**(4): p. 360-369.
9. Mao, G., et al., *Research on biomass energy and environment from the past to the future: A bibliometric analysis*. Science of The Total Environment, 2018. **635**: p.1081-1090.
10. Parikka, M., *Biosims—a model for calculation of woody biomass in Sweden, vol. 27*. Uppsala, Sweden: Swedish University of Agricultural Sciences, Silvestria, 1997.
11. Parikka, M., *Global biomass fuel resources*. Biomass and bioenergy, 2004. **27**(6): p. 613-620.
12. Hadar, Y., *Sources for lignocellulosic raw materials for the production of ethanol, in Lignocellulose Conversion: Enzymatic and Microbial Tools for Bioethanol Production*. 2013, Springer. p. 21-38.
13. Kim, S. and B.E. Dale, *Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues*. Biomass and bioenergy, 2004. **26**(4): p. 361-375.
14. Alonso, D.M., S.G. Wettstein, and J.A. Dumesic, *Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(24): p. 8075-8098.
15. Valerio, O., M. Misra, and A.K. Mohanty, *Poly (glycerol-co-diacids) polyesters: from glycerol biorefinery to sustainable engineering applications, a review*. ACS sustainable chemistry & engineering, 2018. **6**(5): p. 5681-5693.
16. Hu, S., et al., *Characterization of crude glycerol from biodiesel plants*. Journal of agricultural and food chemistry, 2012. **60**(23): p. 5915-5921.
17. de Espinosa, L.M. and M.A. Meier, *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!* European Polymer Journal, 2011. **47**(5): p. 837-852.
18. Papageorgiou, G.Z., et al., *Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly (butylene 2, 5-furan-dicarboxylate)*. Polymer, 2014. **55**(16): p. 3846-3858.
19. Saxon, D.J., et al., *Next-generation polymers: Isosorbide as a renewable alternative*. Progress in Polymer Science, 2020. **101**: p. 101196.
20. Sousa, A.F. and A.J. Silvestre, *Plastics from renewable sources as green and sustainable alternatives*. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2022. **33**: p. 100557.

21. Said Stålsmeden, A., et al., *Glycerol upgrading via hydrogen borrowing: Direct ruthenium-catalyzed amination of the glycerol derivative Solketal*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. **4**(10): p. 5730-5736.
22. Kim, M. and H. Lee, *Highly selective production of acrylic acid from glycerol via two steps using Au/CeO₂ catalysts*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017. **5**(12): p. 11371-11376.
23. Li, X. and Y. Zhang, *Highly efficient process for the conversion of glycerol to acrylic acid via gas phase catalytic oxidation of an allyl alcohol intermediate*. ACS Catalysis, 2015. **6**(1): p. 143-150.
24. Kim, M. and H. Lee, *Selective Oxidation of Allyl Alcohol to Acrylic Acid in Base-Free Aqueous Solution*. ChemistrySelect, 2017. **2**(8): p. 2420-2425.
25. Wu, Z., et al., *Selective conversion of glycerol into propylene: Single-step versus tandem process*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. **4**(8): p. 4192-4207.
26. Li, X. and Y. Zhang, *Highly efficient process for the conversion of glycerol to acrylic acid via gas phase catalytic oxidation of an allyl alcohol intermediate*. ACS Catalysis, 2016. **6**(1): p. 143-150.
27. Alonso, D.M., S.G. Wettstein, and J.A. Dumesic, *Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass*. Green Chemistry, 2013. **15**(3): p. 584-595.
28. Bhagwat, S.S., et al., *Sustainable production of acrylic acid via 3-hydroxypropionic acid from lignocellulosic biomass*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021. **9**(49): p. 16659-16669.
29. Kobayashi, H., H. Ohta, and A. Fukuoka, *Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis*. Catalysis Science & Technology, 2012. **2**(5): p. 869-883.
30. Outlook, A.E., *Energy information administration*. Department of Energy, 2010. **92010**(9): p. 1-15.
31. Zeng, Y., et al., *Lignin plays a negative role in the biochemical process for producing lignocellulosic biofuels*. Current opinion in biotechnology, 2014. **27**: p. 38-45.
32. Chatterjee, C., F. Pong, and A. Sen, *Chemical conversion pathways for carbohydrates*. Green Chemistry, 2015. **17**(1): p. 40-71.
33. Ahn, Y., et al., *System-level analysis and life cycle assessment of CO₂ and fossil-based formic acid strategies*. Green Chemistry, 2019. **21**(12): p. 3442-3455.
34. Morgan, R.K., *Environmental impact assessment: the state of the art*. Impact assessment and project appraisal, 2012. **30**(1): p. 5-14.
35. Okolie, J.A., et al., *Chemistry and specialty industrial applications of lignocellulosic biomass*. Waste and Biomass Valorization, 2021. **12**: p. 2145-2169.
36. Parakh, P.D., S. Nanda, and J.A. Kozinski, *Eco-friendly transformation of waste biomass to biofuels*. Current Biochemical Engineering, 2020. **6**(2): p. 120-134.
37. Bello, S., et al., *Environmental sustainability assessment of HMF and FDCA production from lignocellulosic biomass through life cycle assessment (LCA)*. Holzforschung, 2018. **73**(1): p. 105-115.
38. Yuan, H., et al., *Improved production of 2, 5-furandicarboxylic acid by overexpression of 5-hydroxymethylfurfural oxidase and 5-hydroxymethylfurfural/furfural oxidoreductase in Raoultella ornithinolytica BF60*. Bioresource technology, 2018. **247**: p. 1184-1188.
39. Tang, Z. and J. Su, *Direct conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using an efficient and inexpensive boehmite catalyst*. Carbohydrate research, 2019. **481**: p. 52-59.
40. Zhang, Y., et al., *A novel route for green conversion of cellulose to HMF by cascading enzymatic and chemical reactions*. AIChE Journal, 2017. **63**(11): p. 4920-4932.

41. Kim, H., et al., *Sustainable production of bioplastics from lignocellulosic biomass: techno-economic analysis and life-cycle assessment*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020. **8**(33): p. 12419-12429.
42. Hayashi, E., et al., *Effect of MnO₂ crystal structure on aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid*. Journal of the American Chemical Society, 2019. **141**(2): p. 890-900.
43. Nakajima, H., P. Dijkstra, and K. Loos, *The recent developments in biobased polymers toward general and engineering applications: Polymers that are upgraded from biodegradable polymers, analogous to petroleum-derived polymers, and newly developed*. Polymers, 2017. **9**(10): p. 523.
44. Horvath-Bordon, E., et al., *Potassium melonate, K₃*C₆N₇(NCN)₃*5H₂O, and its potential use for the synthesis of graphite-like C₃N₄ materials*. New journal of chemistry, 2005. **29**(5): p. 693-699.
45. Komatsu, T., *Prototype carbon nitrides similar to the symmetric triangular form of melon*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(3): p. 802-803.
46. Lotsch, B.V. and W. Schnick, *From triazines to heptazines: novel nonmetal tricyanomelaminates as precursors for graphitic carbon nitride materials*. Chemistry of materials, 2006. **18**(7): p. 1891-1900.
47. Thomas, A., et al., *Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(41): p. 4893-4908.
48. Teixeira, I.F., et al., *Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis*. Chemical Society Reviews, 2018. **47**(20): p. 7783-7817.
49. Grundmann, C. and A. Kreutzberger, *Triazines. XIII. The ring cleavage of s-triazine by primary amines. A new method for the synthesis of heterocycles 1, 2*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(24): p. 6559-6562.
50. Xu, Q., G. Owens, and Z. Chen, *Adsorption and catalytic reduction of rifampicin in wastewaters using hybrid rGO@ Fe/Pd nanoparticles*. Journal of cleaner production, 2020. **264**: p. 121617.
51. Zhang, X., et al., *Occurrence, removal, and risk assessment of antibiotics in 12 wastewater treatment plants from Dalian, China*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**: p. 16478-16487.
52. Savateev, A., et al., *Towards organic zeolites and inclusion catalysts: heptazine imide salts can exchange metal cations in the solid state*. Chemistry—An Asian Journal, 2017. **12**(13): p. 1517-1522.
53. Savateev, A., et al., *Potassium poly (heptazine imides) from aminotetrazoles: shifting band gaps of carbon nitride-like materials for more efficient solar hydrogen and oxygen evolution*. ChemCatChem, 2017. **9**(1): p. 167-174.
54. Schlomberg, H., et al., *Structural insights into poly (heptazine imides): a light-storing carbon nitride material for dark photocatalysis*. Chemistry of Materials, 2019. **31**(18): p. 7478-7486.
55. Chen, Z., et al., *"The easier the better" preparation of efficient photocatalysts—metastable poly (heptazine imide) salts*. Advanced Materials, 2017. **29**(32): p. 1700555.
56. Chieragato, A., et al., *Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W–V–Nb–O bronzes with hexagonal structure*. Catalysis Today, 2012. **197**(1): p. 58-65.
57. Kampe, P., et al., *Heterogeneously catalysed partial oxidation of acrolein to acrylic acid—structure, function and dynamics of the V–Mo–W mixed oxides*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(27): p. 3577-3589.

58. Jo, B.Y., E.J. Kim, and S.H. Moon, *Performance of Mo₁₂Bi₁.OCo₄.4Fe₁.OK₀.O7Ox catalysts prepared from a sol–gel solution containing added ethylene glycol in the partial oxidation of propylene to acrylic acid*. Applied Catalysis A: General, 2009. **358**(2): p. 180-185.
59. Jekewitz, T., et al., *The influence of water on the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W-mixed oxides*. Catalysis Communications, 2012. **20**: p. 25-28.
60. Soriano, M.D., et al., *Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid*. Green Chemistry, 2011. **13**(10): p. 2954-2962.
61. Corma, A., S. Iborra, and A. Velty, *Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals*. Chemical reviews, 2007. **107**(6): p. 2411-2502.
62. Huber, G.W., S. Iborra, and A. Corma, *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*. Chemical reviews, 2006. **106**(9): p. 4044-4098.
63. Witsuthammakul, A. and T. Sooknoi, *Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system*. Applied Catalysis A: General, 2012. **413**: p. 109-116.